



# Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : Apport à la compréhension des mécanismes

Loic Marchetti

## ► To cite this version:

Loic Marchetti. Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : Apport à la compréhension des mécanismes. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT : 2007EMSE0022 . tel-00991918

**HAL Id: tel-00991918**

**<https://theses.hal.science/tel-00991918>**

Submitted on 16 May 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 455 GP

**THESE**  
**présentée par**

*Loïc Marchetti-Sillans*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

*Corrosion généralisée des alliages à base nickel  
en milieu aqueux à haute température :  
apport à la compréhension des mécanismes*

Soutenue à Saclay le 30 novembre 2007

Membres du jury

Président :	Sébastien CHEVALIER	Professeur, Université de Bourgogne
Rapporteurs :	Alain GALERIE Bernard PIERAGGI	Professeur, INP de Grenoble Professeur, INP de Toulouse
Examineurs :	Serge ANTHONI Pierre COMBRADE	Chef de service, CEA Cadarache Expert Corrosion, ACXCOR
Directeurs de thèse :	Michèle PIJOLAT Stéphane PERRIN	Professeur, ENSM de Saint-Etienne Ingénieur de recherche, CEA Saclay



**■ Spécialités doctorales :**  
**SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX**  
**MECANIQUE ET INGENIERIE**  
**GENIE DES PROCEDES**  
**SCIENCES DE LA TERRE**  
**SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**  
**MATHEMATIQUES APPLIQUEES**  
**INFORMATIQUE**  
**IMAGE, VISION, SIGNAL**  
**GENIE INDUSTRIEL**  
**MICROELECTRONIQUE**

**Responsables :**  
**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS  
**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS  
**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN  
**B. GUY** Maître de recherche – Centre SPIN  
**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE  
**E. TOUBOUL** Ingénieur – Centre G2I  
**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I  
**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS  
**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I  
**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

**■ Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

#### Glossaire :

PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> catégorie
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR (DR1)	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

#### Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé



N° d'ordre : 455 GP

**THESE**  
**présentée par**

*Loïc Marchetti-Sillans*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

*Corrosion généralisée des alliages à base nickel  
en milieu aqueux à haute température :  
apport à la compréhension des mécanismes*

Soutenue à Saclay le 30 novembre 2007

Membres du jury

Président :	Sébastien CHEVALIER	Professeur, Université de Bourgogne
Rapporteurs :	Alain GALERIE Bernard PIERAGGI	Professeur, INP de Grenoble Professeur, INP de Toulouse
Examineurs :	Serge ANTHONI Pierre COMBRADE	Chef de service, CEA Cadarache Expert Corrosion, ACXCOR
Directeurs de thèse :	Michèle PIJOLAT Stéphane PERRIN	Professeur, ENSM de Saint-Etienne Ingénieur de recherche, CEA Saclay



## Remerciements

*A l'heure de terminer la rédaction de cette thèse par la sempiternelle page de remerciements, il me revient à l'esprit que je n'ai jamais été très doué pour cet exercice. Comme tout un chacun je suppose, j'éprouve bien évidemment de la reconnaissance pour toute ces personnes qui, durant ces trois années, m'ont prodigué leur aide. Mais matérialiser ce sentiment en quelques lignes m'apparaît très ardu, et je souhaite donc commencer en m'excusant auprès de tous ceux qui, en terminant la lecture de cette page, pourraient se sentir lésé ou oublié. Je prie chacune de ces personnes de pardonner ma maladresse et de bien vouloir croire en mon entière gratitude.*

*A tout seigneur, tout honneur.*

*Je commencerai donc en remerciant Stéphane Perrin, qui fut au quotidien le chef d'orchestre de ce travail de recherche. Par son ouverture d'esprit, sa rigueur scientifique et son envie de « creuser », inaltérable et communicative, il a rendu ces trois années très formatrices mais également très motivantes. C'était la première fois qu'il dirigeait une thèse, et c'est pourtant naturellement qu'il a su distiller un savant mélange de débats d'idées, liberté d'expression, scepticisme et soutien scientifique. Si bien que du point de vue de l'encadré, je me dois de lui dire que ce coup d'essai fut un coup de maître.*

*Je souhaite également témoigner toute ma reconnaissance et toute ma sympathie à Michèle Pijolat, qui fut la directrice de cette thèse. Je crois qu'il n'est pas nécessaire, du moins pour tous ceux qui ont eu entre les mains une thèse que Michèle a dirigée, de rappeler l'excellence de son encadrement ou de ses qualités scientifiques. Mais je voudrais tout même rendre hommage à sa créativité et sa vivacité d'esprit, qui, à chacune de nos rencontres, n'ont jamais cessé de m'impressionner. Malgré la très grande diversité des travaux de recherche pour lesquels elle est sollicitée, et l'investissement de temps et d'énergie que cela représente, il suffit souvent que Michèle vous accorde quelques heures pour qu'émergent de nouvelles idées.*

*Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à Pierre Combrade, pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse bien sûr, mais surtout pour avoir été partie prenante, durant ces trois années, dans les phases de réflexion. Ce travail a fortement bénéficié de son immense culture scientifique en général, et de sa connaissance pléthorique de la corrosion des alliages à base nickel en particulier.*

*Je voudrais également rendre hommage à Yves Wouters, pour le travail de photoélectrochimie que nous avons fait ensemble dans le cadre de cette thèse tout d'abord, mais également pour tout ce que j'ai appris à son contact, durant mon master recherche, tant sur le plan humain que scientifique. C'est avant tout grâce à lui que j'ai attrapé le virus de la recherche, et pour cela je lui garde mon éternelle reconnaissance et ma plus sincère amitié.*

*Je crois que le jeune chercheur en formation que je suis a fortement bénéficié de ces rencontres.*

*Je souhaite aussi remercier Cécile Richet et Olivier Raquet pour m'avoir accueilli, avec bienveillance, respectivement au sein du SCCME et du L'ECA.*

*Je remercie vivement Sébastien Chevalier, pour les échanges que nous avons eu durant cette thèse concernant les analyses par SIMS, et pour avoir assuré la présidence du jury. Que Bernard Pieraggi, Alain Galerie et Serge Anthoni trouvent ici l'expression de ma gratitude pour le temps mobilisé autour de ce travail, pour avoir accepté d'en juger le contenu scientifique et pour les discussions enrichissantes que nous avons eues lors de la soutenance.*

*Un grand nombre de technique expérimentale ont été mise en œuvre durant cette thèse et la plupart d'entre elle n'aurait pu être utilisée à bon escient sans l'aide de personne très qualifiées et spécialisée. Ainsi, Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Christophe Dufour, Frédéric Datcharry, Lionel Séjourné, Jean-Pierre Koci, Pierre Vigier et Carole Robcis pour l'aide qu'ils m'ont apporté concernant l'utilisation des équipements sous pression et pour leurs contributions respectives à la résolution des différents problèmes techniques qui se sont présentés. Mes sincères remerciements vont également à Alex Chenière (DRX), Daniel Besnard, Patrick Bonnaillie et Sylvie Poissonnet (MEB et MEB-FEG), Mohamed Sennour, Régine Molins et Marie-Christine Lafont (MET), Stéphanie Pellegrino, Sylvain Vaubailon, Sandrine Miro, Patrick Trocellier et Inès Bennour (RBS, NRA), Michel Tabarant (SDL), Olivier Heintz (SIMS) et Frédéric Miserque (XPS), pour leur disponibilité, leur sympathie et leurs contributions, souvent fondamentales, à l'édifice que constitue ce travail de recherche.*

*Merci également à Clara Desgranges, Frantz Martin, Alex Didot, Pédro Laghoutaris, Greg Odemer, Fabien Rouillard, Yacoub Dali, Marc Tupin, Christian Bataillon, Catherine Guerre, Jacques Chêne et Damien Féron qui, dans le cadre de discussions informelles, par leurs remarques et leurs opinions, ont aidé à faire évoluer, durant ces trois années, notre vision du mécanisme de corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire.*

*Enfin, Je tiens à remercier tout le personnel du Service que j'ai rencontré au cours de cette thèse et qui contribue à l'ambiance sympathique et motivante qui règne au sein de ces locaux. C'est sans doute grâce à eux qu'il est chaque matin si agréable de se rendre au SCCME.*

# Table des matières

<i>Introduction</i>	1
 <i>Chapitre 1 : Etat de l'art</i>	 7
1. Nature de la couche d'oxyde formée sur les alliages à base nickel	8
1.1. Couches d'oxyde formées en milieu aqueux à haute température	8
1.2. Couches d'oxyde formées en milieu gazeux à haute température	15
1.3. Bilan	16
1.3.1. Morphologie de la couche d'oxyde	16
1.3.2. Structure de la couche d'oxyde	17
1.3.3. Nature de la couche d'oxyde	17
1.3.4. Influence des paramètres sur la nature et la morphologie des couches d'oxyde	19
1.3.4.1. Influence du débit de recirculation	19
1.3.4.2. Influence de la température	19
1.3.4.3. Influence des concentrations en cations métalliques	20
1.3.4.4. Influence de la concentration en hydrogène dissous	20
1.3.4.5. Influence de la nature de l'alliage	20
1.3.4.6. Influence des caractéristiques de l'état de surface	20
1.3.4.6.1. Influence de la rugosité	21
1.3.4.6.2. Influence de l'orientation cristallographique des grains du substrat	21
1.3.4.6.3. Influence du taux d'écrouissage	21
2. Cinétiques de corrosion des alliages à base nickel en milieu primaire	22
2.1. Méthodes de mesures	22
2.2. Tendances et allures générales	24
2.3. Paramètres physico-chimiques influençant les cinétiques de corrosion	25
2.3.1. Influence de la température	25
2.3.2. Influence des concentrations en cations métalliques	25
2.3.3. Influence de la concentration en hydrogène dissous	26
2.3.4. Influence de la nature de l'alliage	26
2.3.5. Influence du taux d'écrouissage	27
2.4. Bilan	28

3. Modèles et mécanismes	29
3.1. Modèles développés	29
3.1.1. Formation d'une couche compacte protectrice	29
3.1.2. Formation d'une couche duplex	30
3.1.2.1. Transport en phase liquide limitant	30
3.1.2.1.1. Modèle de Castle et Masterson <sup>[Cas66]</sup>	31
3.1.2.1.2. Modèle de blocage des pores d'Evans <sup>[Eva60]</sup>	31
3.1.2.2. Transport en phase solide limitant	32
3.1.3. Formation d'une couche externe et relâchement associé	33
3.1.3.1. Mécanismes d'édification de la couche externe	33
3.1.3.1.1. Edification de la couche externe via une diffusion en phase solide	33
3.1.3.1.2. Mécanisme de dissolution / précipitation dans la couche limite de diffusion	34
3.1.3.1.3. Mécanisme de redéposition	34
3.1.3.2. Modèle de Lister <i>et al.</i> <sup>[Lis87]</sup>	35
3.1.4. Formation d'une couche duplex et relâchement associé	35
3.1.4.1. Modèle de Gardey <sup>[Gar98]</sup>	35
3.1.4.2. Modèle de Carrette <i>et al.</i> <sup>[Car02a, Car02c]</sup>	36
3.2. Etudes expérimentales des mécanismes de transport	37
3.2.1. Expérience des traceurs de Carrette <i>et al.</i> <sup>[Car02a, Car03]</sup>	38
3.2.2. Expérience des marqueurs de Carrette <i>et al.</i> <sup>[Car02a, Car03]</sup>	39
3.3. Bilan	39
4. Conclusions et démarche adoptée	39

## *Chapitre 2 : Matériaux et méthodes* 41

1. Matériaux étudiés	42
1.1. Compositions chimiques	42
1.1.1. Eprouvettes sous forme de plaquettes	42
1.1.2. Eprouvettes tubulaires	43
1.2. Mise en forme, états de surface et microstructures	44
1.2.1. Eprouvettes sous formes de plaquettes polies	44
1.2.1.1. Mise en forme	44
1.2.1.2. Microstructures et états de surface	44
1.2.2. Eprouvettes tubulaires	46
1.2.2.1. Mise en forme	46
1.2.2.2. Microstructures et états de surfaces	47

2. Essais de corrosion	48
2.1. Composition chimique du milieu d'étude	49
2.2. Boucle à recirculation	49
2.3. Autoclave en alliage de titane	51
3. Techniques de caractérisation	52
3.1. Techniques de microscopie électronique	52
3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
3.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	
3.1.2.1. Préparation des lames minces en coupe transverse	52
3.1.2.2. Imagerie et analyses	53
3.2. Techniques de spectroscopie induites par photons	54
3.2.1. Techniques photoélectrochimiques	54
3.2.1.1. Macrophotoélectrochimie (PEC)	54
3.2.1.2. Microphotoélectrochimie (MPEC)	54
3.2.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	55
3.3. Techniques d'analyses par faisceau d'ions	56
3.3.1. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)	56
3.3.2. Analyse par réaction nucléaire (NRA)	57
3.3.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	57
3.4. Diffraction des rayons X (DRX)	58
4. Bilan	58

### *Chapitre 3 : Nature et structure de la couche d'oxyde* 59

1. Caractérisation des couches d'oxyde par microscopie électronique	60
1.1. Etude morphologique de la couche d'oxyde externe par MEB	60
1.1.1. Morphologie de la couche externe en conditions optimales de fonctionnement	61
1.1.2. Morphologie de la couche externe en conditions de fonctionnement dégradées	63
1.1.3. Bilan des observations par MEB	66
1.2. Etude de la couche d'oxyde en coupe transverse par MET	66
1.2.1. Couches d'oxyde formées sur les alliages 690 et Ni-30Cr exposés 66 heures	66
1.2.2. Couches d'oxyde formées sur les alliages 690 et Ni-30Cr exposés respectivement 112 et 164 heures	69
1.2.3. Couche d'oxyde formées sur les alliages 690 et Ni-30Cr exposés 858 heures	71
1.2.4. Bilan des observations par MET	72



2. Caractérisation des couches d'oxyde par spectroscopie photonique	77
2.1. Caractérisation des phases par PEC et MPEC	77
2.1.1. Quelques données préliminaires concernant les gaps des oxydes	78
2.1.1.1. Gaps des oxydes de nickel, chrome et fer recensés dans la littérature	78
2.1.1.2. Etude expérimentale des propriétés semiconductrices de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$	79
2.1.2. Corrélation entre oxydes présents et gaps mesurés	82
2.1.2.1. Contributions mises en évidence sur les alliages 690 et Ni-30Cr exposés 858 heures	82
2.1.2.2. Comparaison des photocaractéristiques obtenues sur les alliages 600, 690 et Ni-30Cr	85
2.1.2.3. Evolution des contributions avec la durée d'exposition	86
2.1.3. Propriétés semiconductrices des oxydes	87
2.1.4. Répartition surfacique des oxydes	88
2.1.5. Bilan des caractérisations par PEC et MPEC	90
2.2. Etude des liaisons chimiques par XPS	91
2.2.1. Données préliminaires concernant la décomposition des spectres obtenus par XPS	92
2.2.1.1. Décompositions des niveaux énergétiques $2p_{3/2}$ du chrome et du nickel et 1s de l'oxygène recensées dans la littérature	92
2.2.1.1.1. Considérations générales	92
2.2.1.1.2. Décomposition du niveau énergétique $2p_{3/2}$ du nickel	92
2.2.1.1.3. Décomposition du niveau énergétique $2p_{3/2}$ du chrome	94
2.2.1.1.4. Décomposition du niveau énergétique 1s de l'oxygène	95
2.2.1.2. Etude expérimentale de la décomposition des niveaux énergétiques $2p_{3/2}$ du chrome et du nickel et 1s de l'oxygène	95
2.2.1.2.1. Nickel métallique	96
2.2.1.2.2. Hydroxyde de nickel	96
2.2.1.2.3. Chromite de nickel	97
2.2.1.2.4. Sesquioxyde de chrome	98
2.2.1.3. Procédure de décomposition retenue	99
2.2.2. Etudes des couches d'oxyde formées en milieu de type primaire	100
2.2.2.1. Chrome pur exposé 304 heures en milieu de type primaire	100
2.2.2.2. Alliage 690 exposé en milieu de type primaire	102
2.2.3. Bilan des analyses par XPS	106
3. Aspects thermodynamiques concernant la stabilité des oxydes	107
3.1. Hypothèses considérées	107
3.2. Le cas des hydroxydes	107
3.3. Stabilité des oxydes en fonction du pouvoir oxydant	110
4. Synthèse des résultats et proposition d'une structure de couche d'oxyde	113

<i>Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'oxydation</i>	117
1. Etude de la cinétique de croissance des couches d'oxyde	119
1.1. Cinétiques expérimentales d'oxydation	119
1.1.1. Détermination de l'épaisseur des couches d'oxyde	119
1.1.2. Courbes cinétiques expérimentales	121
1.2. Etude de l'influence du taux de défauts de surface de l'alliage sur la nature et la structure de la couche d'oxyde	124
1.2.1. Etude morphologique de la couche d'oxyde externe par MEB	124
1.2.2. Etude de la couche d'oxyde en coupe transverse par MET	126
1.2.2.1. Couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 implanté au $\text{Xe}^{3+}$ et exposé 304 heures	126
1.2.2.2. Couche d'oxyde formée sur l'échantillon tubulaire d'alliage 690 exposé 304 heures	128
1.3. Bilan de l'étude cinétique	131
2. Identification des mécanismes de croissance des couches d'oxyde	133
2.1. Expériences basées sur l'utilisation de marqueurs inertes	133
2.1.1. Principe des expériences	133
2.1.2. Méthode de marquage	134
2.1.3. Localisation de l'interface de croissance par spectroscopie RBS	136
2.2. Expériences de corrosion séquencée en milieux $\text{H}_2^{16}\text{O}$ / $\text{H}_2^{18}\text{O}$	138
2.2.1. Principe des expériences	138
2.2.2. Méthode expérimentale utilisée	139
2.2.3. Analyse des résultats obtenus par SIMS	141
2.2.4. Evaluation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche protectrice	145
2.2.4.1. Diffusion dans les systèmes polycristallins	145
2.2.4.2. Traitement des profils de concentrations	147
2.3. Bilan de l'étude des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde	153
3. Synthèse des résultats et proposition de mécanismes de croissance	154
3.1. Mécanismes de croissance de la couche d'oxyde	154
3.1.1. Couche d'oxyde protectrice	154
3.1.1.1. Sesquioxyde de chrome et alliage sous jacent	154
3.1.1.2. Chromite mixte de nickel et de fer	156
3.1.2. Couche d'oxyde externe	159
3.2. Considérations cinétiques	160

<i>Chapitre 5 : Vers une modélisation cinétique</i>	163
1. Hypothèses générales retenues	164
1.1. Processus potentiellement limitants	164
1.1.1. Croissance de la couche de chromite mixte de nickel et de fer	164
1.1.2. Croissance des nodules de $\text{Cr}_2\text{O}_3$	167
1.1.3. Relâchement des cations en solution	168
1.2. Système réactionnel simplifié	168
1.3. Hypothèses complémentaires	169
2. Approche physico-chimique de la modélisation cinétique	170
2.1. Le sous-système Ni-Cr / $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2$ (aq), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (aq)	171
2.1.1. Description du mécanisme réactionnel considéré	171
2.1.1.1. Interface $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / Ni-Cr	171
2.1.1.2. Diffusion des défauts ponctuels à travers $\text{NiCr}_2\text{O}_4$	171
2.1.1.3. Interface $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / milieu aqueux	171
2.1.2. Expression des lois cinétiques	172
2.1.3. Influences de la concentration en hydrogène dissous et de la teneur en chrome dans l'alliage sur les lois cinétiques	174
2.1.3.1. Croissance via la diffusion des lacunes d'oxygène	174
2.1.3.2. Croissance via la diffusion des ions hydroxydes en substitution	175
2.1.3.3. Remarques concernant les lois cinétiques de relâchement	176
2.2. Le sous-système Ni-Cr / $\text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2$ (aq), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (aq)	176
2.2.1. Description du mécanisme réactionnel considéré	177
2.2.1.1. Interface $\text{Cr}_2\text{O}_3$ / Ni-Cr	177
2.2.1.2. Diffusion des défauts ponctuels à travers $\text{Cr}_2\text{O}_3$	177
2.2.1.3. Interface $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / $\text{Cr}_2\text{O}_3$	177
2.2.1.4. Diffusion des défauts ponctuels à travers $\text{NiCr}_2\text{O}_4$	177
2.2.1.5. Interface $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / milieu aqueux	177
2.2.2. Formulation des lois cinétiques	178
2.2.2.1. Expression des flux particuliers	178
2.2.2.2. Système différentiel décrivant les vitesses de croissance de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3$	178
2.2.2.3. Expressions de $v_{\text{I}(2)}$ et $v_{\text{C}}$ à partir des conditions de quasi-stationnarité	179
2.2.2.4. Equation différentielle décrivant la vitesse de relâchement	181
2.3. Bilan et limites de l'approche physico-chimique	181

3. Approche géométrique	183
3.1. Description générale	183
3.2. Hypothèses simplificatrices	184
3.3. Expressions des lois cinétiques	185
3.3.1. Germination des nodules de $\text{Cr}_2\text{O}_3$	185
3.3.2. Croissance de $\text{Cr}_2\text{O}_3$	185
3.3.3. Croissance de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ à partir de l'alliage	186
3.3.4. Croissance de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ à partir des nodules de $\text{Cr}_2\text{O}_3$	186
3.3.5. Epaisseur équivalente de la couche d'oxyde protectrice	187
3.4. Influence du taux de défauts de surface de l'alliage sur l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde	187
3.5. Bilan et limites de l'approche développée	189
 <i>Conclusions</i>	 191
 <i>Bibliographie</i>	 197
 <i>Annexe 1 : Revue bibliographique complémentaire au chapitre 1</i>	 211
 <i>Annexe 2 : Analyse par XPS du film d'oxyde natif se formant à la surface de l'alliage 690</i>	 219
 <i>Annexe 3 : Caractérisations par photoélectrochimie</i>	 223
 <i>Annexe 4 : Réalisations et caractérisations d'échantillons de référence</i>	 243
 <i>Annexe 5 : Paramètres de décomposition utilisés dans le cadre des analyses par XPS</i>	 251



# *Introduction*

L'étude des phénomènes de corrosion, à l'origine de la dégradation des métaux et alliages, a toujours constitué pour la communauté scientifique un sujet de recherche fondamental.

La compréhension des aspects thermodynamiques et cinétiques régissant les phénomènes d'oxydation nécessite de tenir compte d'une grande diversité de paramètres, outre la nature du métal lui-même, tels que la chimie du milieu dans lequel il évolue, les effets de température et pression, les contraintes mécaniques auxquelles le matériau est soumis, ainsi que sa structure métallurgique.

Une telle diversité fait de la corrosion une science à part entière, et les enjeux économiques considérables associés à la durabilité des structures métalliques ont sans cesse amené les chercheurs à mettre au point de nouveaux matériaux dont la tenue mécanique et la résistance chimique seraient accrues.

Mais qualifier un matériau de plus résistant qu'un autre face aux phénomènes de corrosion implique une notion temporelle, et il reste par conséquent nécessaire d'être capable de prévoir comment il va évoluer dans la durée.

Au contact d'un milieu agressif, les matériaux métalliques passivables ont tendance à former une couche d'oxyde protectrice, pour peu qu'elle les isole de ce milieu, appelée couche passive, protégeant le métal contre la propagation du phénomène de corrosion.

Dans un milieu oxydant, c'est donc de la stabilité de la couche passive que va dépendre la résistance des métaux et alliages face aux phénomènes de corrosion. La compréhension de la nature chimique de la couche, de son état de contrainte, de sa structure ainsi que de son mécanisme de croissance sont autant d'enjeux primordiaux dans la prédiction de la durée de vie d'une structure métallique.

Les alliages à base nickel, et plus précisément les alliages 600 et 690, dont les compositions typiques, en éléments majeurs, figurent dans le tableau I.1, sont, en France, les matériaux constitutifs des tubes de générateurs de vapeur (GV) qui permettent l'échange thermique entre les milieux primaire (milieu au contact du cœur du réacteur, siège de la réaction nucléaire) et secondaire (milieu au contact des turbines) des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP).

Alliages	Ni	Cr	Fe
alliage 600	74	16	10
alliage 690	60	30	10

Tableau I.1 : Compositions chimiques simplifiées des alliages 600 et 690  
(en pourcentage massique).

L'échangeur thermique que constitue un GV (figure I.1) est composé d'un faisceau tubulaire d'environ 5000 éléments cintrés en U, d'une longueur totale de 115 km, ce qui correspond à une surface de l'ordre de 7000 m<sup>2</sup>. Pour un REP de 1300 MWe, constitué de quatre GV, la surface d'alliage à base nickel exposée au milieu primaire, dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau I.2, est donc de l'ordre de 2,8 hectares, ce qui représente 65 à 75 % de la surface totale au contact du fluide.

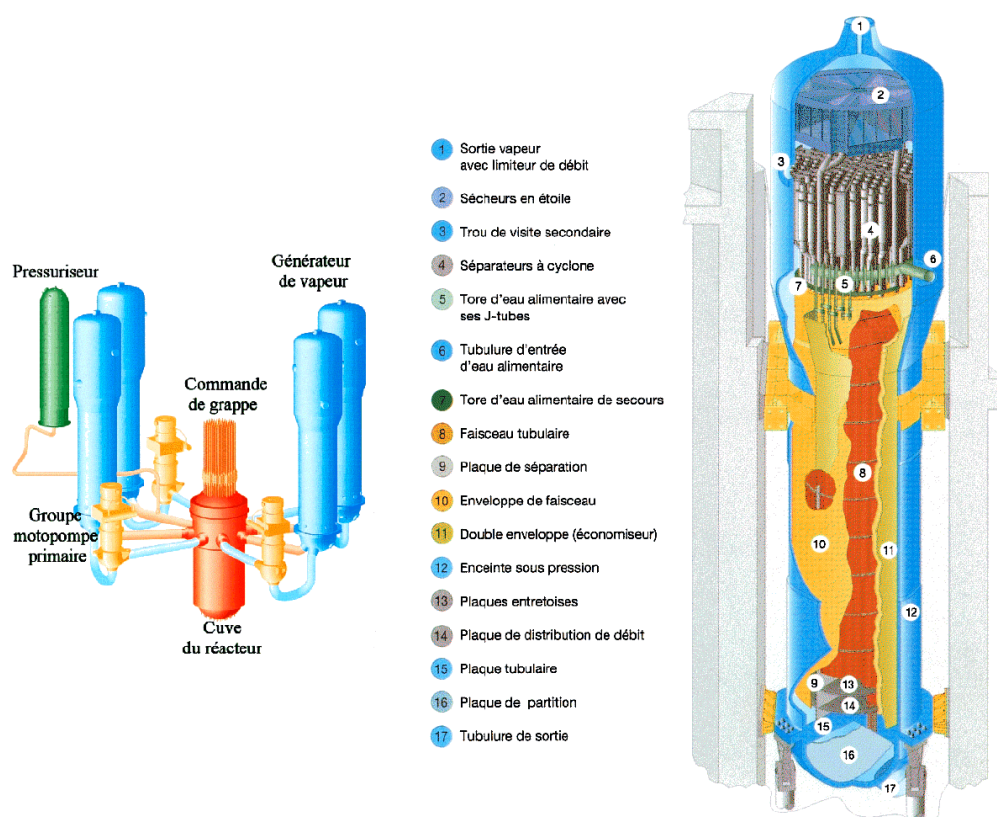


Figure I.1 : Schéma général d'un réacteur nucléaire de type REP et d'un GV, document Areva.

Température	285 - 325 °C
Pression	155 bar
Débit	$55 \times 10^6 \text{ kg.h}^{-1}$
Bore ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	10 - 1200 ppm
Lithium ( $\text{LiOH}$ )	0,7 - 2,2 ppm
$\text{H}_2$	$25 - 50 \text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}(\text{TPN})$
$\text{O}_2$	< 5 ppb
$\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$	$\approx 7$

Tableau I.2 : Principales caractéristiques du fluide circulant dans le circuit primaire des REP

Des interactions entre le milieu primaire et cette surface de tubes résultent deux problématiques industrielles principales de corrosion :

- le phénomène de Corrosion Sous Contrainte (CSC),
- et la contamination du circuit primaire *via* les produits de corrosion solubles.

En effet, pour peu que le matériau utilisé présente une microstructure sensible, les contraintes mécaniques induites par la mise en forme des tubes vont favoriser l'amorçage de la fissuration par CSC. Or, dès 1959, Coriou <sup>[Cor59]</sup> a montré que l'alliage 600 pouvait être



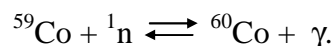
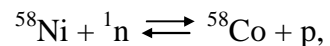
sensible à la CSC dans l'eau pure à 350 °C, et c'est en 1970 que sont apparus les premiers cas de fissuration en service.

Lorsqu'un tube est fissuré, il est isolé du circuit secondaire par la mise en place d'un bouchon qui stoppe la circulation du fluide et évite donc la dispersion des particules radioactives issues du fluide primaire. Il en résulte une réduction du rendement d'échange du GV, qui, à terme, implique le remplacement de ce dernier.

A partir de 1990, l'alliage 690, réputé insensible à la CSC a progressivement remplacé l'alliage 600 dans la fabrication des tubes de GV. Si la résistance accrue de l'alliage 690, fortement enrichi en chrome, est aujourd'hui clairement avérée, les mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures de CSC dans l'alliage 600 en milieu primaire restent controversés. Si bien que d'un point de vue scientifique, cette différence de comportement n'est pas complètement expliquée à l'heure actuelle.

Les opérations de maintenance ayant lieu durant la phase d'arrêt des réacteurs nucléaires, comme le remplacement des GV, nécessitent une intervention humaine, durant laquelle le personnel est exposé à l'activité du circuit primaire. Or, les produits de corrosion formés à partir des surfaces en alliage à base nickel immergées en milieu primaire constituent la principale source de contamination de ce circuit.

La corrosion généralisée des alliages à base nickel dans les conditions de service des REP conduit d'une part à la formation d'une couche passive de produits de corrosion, et d'autre part à la dissolution de cations dans le milieu primaire, phénomène communément désigné par le terme de relâchement. Ces cations vont circuler à travers le milieu liquide. Lors de leur passage dans le cœur du réacteur, ils sont activés sous flux neutronique selon des réactions telles que :



Des produits de corrosion solubles ainsi activés sont donc en équilibre avec les couches d'oxyde protectrices recouvrant les parois de la structure et s'incorporent ou précipitent en surface de ces couches, contaminant ainsi le circuit primaire.

Si plusieurs études ont déjà mis en évidence l'influence d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques, métallurgiques ou thermohydrauliques sur la vitesse de relâchement, comme dans le cas de la CSC, les mécanismes par lesquels influent ces paramètres sont, en revanche, moins bien connus.

Que ce soit dans le cas de l'amorçage en CSC, ou dans le cas de l'évolution de la vitesse de relâchement en corrosion uniforme, la nature et la structure de la couche passive, ainsi que son évolution dans le temps, sont susceptibles de jouer des rôles prépondérants dans les mécanismes régissant ces deux phénomènes.

L'objectif de ces travaux est d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des phénomènes de corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, en s'attachant à décrire l'influence des différents paramètres (métallurgiques, physico-chimiques et thermohydrauliques) sur la couche d'oxyde protectrice en termes mécanistes, dans le but d'en

proposer un modèle de croissance, basé sur les principes de la cinétique hétérogène et rendant compte de l'influence de ces divers paramètres sur la nature et la structure de la couche passive.

Ainsi, un état de l'art de la corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu de type primaire est présenté dans un premier chapitre. Une revue des connaissances, tant du point de vue de la nature de la couche d'oxyde se formant sur ces alliages que de celui de leurs cinétiques de corrosion, y sera présentée en fonction de la physico-chimie du milieu et de la métallurgie de l'alliage. Les modèles ou les mécanismes proposés pour décrire les phénomènes de corrosion dans ce type de milieu y seront discutés. Cette étude bibliographique permettra ainsi de préciser la démarche adoptée dans ces travaux.

Le deuxième chapitre présentera les matériaux utilisés, les moyens et les conditions d'essais ainsi que les techniques de caractérisations retenues dans l'objectif de répondre au mieux à la problématique posée par le premier chapitre.

Les résultats de caractérisations permettant d'obtenir une description fine de la couche d'oxyde, en termes de nature et de structure, se formant à la surface de l'alliage 690 en milieu de type primaire seront présentés dans ce troisième chapitre. Des comparaisons ponctuelles avec les couches formées à la surface de l'alliage 600, et d'un alliage modèle Ni-30Cr seront également évoquées.

Le quatrième chapitre décrira l'étude expérimentale des mécanismes de formation des couches d'oxyde ainsi que leurs cinétiques de croissance. Des liens entre les facteurs d'influence du système et ces résultats seront discutés. La synthèse des résultats de ce chapitre et de ceux obtenus au chapitre précédent permettra de proposer un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde protectrice se formant à la surface des alliages à base nickel en milieu de type primaire.

Des développements de modélisation de cette croissance, basés à la fois sur l'ensemble des résultats précédents et sur une approche mécaniste, typique de la cinétique hétérogène, seront proposés dans le dernier chapitre.



## *Chapitre 1 : Etat de l'art*

Ce premier chapitre a pour but de fournir l'ensemble des données nécessaires à la compréhension des objectifs poursuivis et de la démarche adoptée dans cette étude.

Dans cette optique, la première partie de ce chapitre présente une revue détaillée de la nature des couches d'oxyde se formant à la surface des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température et haute pression. L'influence de certains paramètres sur la nature de cette couche, qu'ils soient liés au milieu ou au matériau, y est rappelée. Une comparaison avec les couches d'oxyde formés en milieu gazeux à haute température sur ce type d'alliage est aussi évoquée, dans l'objectif de dégager, s'il y a lieu, des tendances générales.

Les cinétiques de corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, ainsi que les influences, recensées dans la littérature, des paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques sont présentées dans une seconde partie.

Enfin, la troisième partie propose une revue des modèles de corrosion développés pour décrire les interactions entre les milieux de type primaire et différents alliages, qu'ils s'agissent d'alliages à base nickel ou d'acier, dans l'optique de dégager des principes généraux applicables à la corrosion dans ce type de milieu. Cette partie fera aussi le point sur l'étude expérimentale des mécanismes de transport des espèces à travers la couche d'oxyde.

## **1. Nature de la couche d'oxyde formée sur les alliages à base nickel**

### **1.1. Couches d'oxyde formées en milieu aqueux à haute température**

La couche d'oxyde se formant à la surface des alliages inoxydables, en milieu aqueux à des températures comprises entre 250 °C et 360 °C, est largement décrite comme ayant une structure duplex <sup>[Pot61, Cas66]</sup>, composée d'une couche interne, généralement décrite comme compacte et protectrice, et d'une couche externe discontinue, composée de cristallites d'oxyde éparées ou d'hydroxydes <sup>[McI79, Hoc85, Tap86, Lis87, Szk90, For91, Ang93, McI95, Kim95, Alv96, Gui97, Ste98, DCB98, Sou99]</sup>.

Cette description de la couche d'oxyde se formant en milieu aqueux à haute température par une structure duplex reste très générale, la nature de chacune des deux couches dépendant des facteurs physico-chimiques définissant le milieu d'exposition, ainsi que de la nature de l'alliage. Cette vision s'est affinée, sous l'impulsion d'un certain nombre de travaux, dans le cas des alliages à base nickel, au cours des trente dernières années.

Le tableau A.1.1, figurant en annexe 1, présente, de manière non exhaustive, des résultats obtenus principalement par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), publiés dans la littérature, sur la nature des couches d'oxyde se formant sur les alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température.

En 1979, McIntyre *et al.* <sup>[McI79]</sup> étudient la couche formée sur l'alliage 600 à 285°C par XPS. Ils la décrivent comme composée d'une couche interne riche en chrome, proche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en termes de composition. La couche externe est quant à elle décrite comme composée d'hydroxyde de nickel, d'oxyhydroxyde de fer, de ferrite de nickel et de magnétite. Les auteurs considèrent que cette couche se forme par un mécanisme de précipitation due à une saturation en nickel et fer au voisinage de la surface. Ils considèrent de plus que la quantité totale de produits de corrosion, constituant la couche externe, augmente avec le pH entre 7 et

10, ce qui est attribué à une diminution de la solubilité du nickel lorsque le pH augmente dans cette gamme. Enfin, il est montré que l'augmentation de la teneur en oxygène dans le milieu favorise à la fois la formation de la couche externe et la déshydratation des hydroxydes, et par conséquent l'augmentation de la quantité de spinelle. La présence de NiO en couche externe est également évoquée, la quantité d'oxyde de nickel augmentant avec le pH et la teneur en oxygène. De ces deux paramètres, ce sont les variations de la teneur en oxygène qui induisent les modifications les plus significatives.

Cette structure duplex, composée d'une couche externe d'hydroxydes et d'une couche d'oxyde interne enrichie en chrome est globalement confirmée par d'autres auteurs par spectroscopie d'électrons Auger (AES) <sup>[Szk90]</sup>, ainsi que par XPS et microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) <sup>[Ang93]</sup> dans le cas de l'alliage 600, pour des températures allant jusqu'à 360°C. Cette dernière étude apporte toutefois des précisions notables. D'une part, l'utilisation du STEM permet de montrer que l'hydroxyde de nickel est présent sous la forme d'une couche discontinue de plaquettes à 360°C, et d'autre part, la diffraction locale, réalisée en surface de l'oxyde montre la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni(OH)<sub>2</sub>. Enfin, les auteurs montrent que les couches d'oxyde sont de même nature sur les alliages 600 et 690, la seule différence résidant dans les proportions entre couches internes et externes : plus le rapport Cr/Ni de l'alliage augmente et plus le rapport Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ni(OH)<sub>2</sub> dans l'oxyde est élevé. Enfin, la présence de fer oxydé et de NiO est une fois de plus évoquée.

Cette description des couches d'oxyde formées sur les alliages 600 et 690 à 360°C est relativement concordante avec celle proposée par Machet *et al.* <sup>[Mac01]</sup>, à partir d'une étude par XPS. Quelques différences sont toutefois mises en évidence. La présence de la couche d'hydroxyde est ici attribuée à une contamination de la surface, en raison de la présence de carbone et d'hydroxyde de zinc au sein de cette couche. La couche interne est décrite comme composée d'oxyde de chrome, contenant du fer et du nickel oxydé. La présence d'une couche de transition, composée d'oxydes de nickel, fer et chrome, entre la couche interne et la couche d'hydroxyde est mise en évidence. Le rapport des concentrations atomiques Cr/Ni étant de deux sur l'ensemble de l'oxyde, celui-ci ne peut pas, a priori, être constitué de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uniquement. Enfin, la complexité de l'étude de l'environnement chimique du nickel oxydé, due à sa réduction en nickel métallique sous l'effet du décapage ionique, est clairement mise en évidence.

Ces mêmes auteurs ont étudié les couches d'oxyde formées à 325°C sur les alliages 600 et 690. A partir de résultats obtenus par XPS et microscopie électronique à balayage (MEB) <sup>[Mac02]</sup>, sur des échantillons exposés de 20 à 400 heures, une couche duplex, composée d'une couche interne riche en chrome et d'une couche externe constituée de cristallites riches en fer et nickel est mise en évidence. La présence d'hydroxydes en couche externe, attribués à la contamination de la surface lors de son exposition à l'air, est également soulignée. Le rapport moyen des concentrations atomiques Cr/Ni étant de deux dans la couche d'oxyde interne, celle-ci est décrite comme pouvant être composée de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, même si la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas écartée. La formation de la couche externe est attribuée à un phénomène de précipitation, résultant d'une dissolution sélective du fer et du nickel constitutifs de l'alliage. Il est également supposé que cette dissolution sélective du fer et du nickel favorise la formation de la couche interne enrichie en chrome.

A la lueur de résultats obtenus par XPS et par microscopie à effet tunnel (STM), pour des essais de corrosion de durées très courtes (de l'ordre de la minute) <sup>[Mac04a, Mac04b, Mac04c]</sup>, la description des couches d'oxyde formées sur les alliages à base nickel à 325°C, proposée par

Machet *et al.* <sup>[Mac02]</sup>, est affinée. L'étude des couches d'oxyde par XPS met en évidence la présence de deux éléments majoritaires au sein de ces couches, le nickel, dont la structure du niveau  $2p_{3/2}$  est compatible avec la présence d'hydroxydes, et le chrome, l'énergie de liaison mesurée pouvant correspondre à la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Un déficit en chrome en surface de l'alliage sous-jacent est également mis en évidence, cohérent avec une oxydation préférentielle du chrome. L'étude de l'oxyde formé sur un monocristal d'alliage 600 par STM met en évidence des distances caractéristiques compatibles avec les paramètres de la structure du sous-réseau anionique de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . En comparant ces résultats à ceux obtenus par XPS, MEB et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) pour des durées d'exposition plus longues (de la dizaine à la centaine d'heures), une structure de la couche d'oxyde est proposée (figure 1.1), composée d'une couche interne de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , et d'une couche externe constituée par deux populations de cristallites éparses, des petits cristallites d'hydroxyde de nickel (10 à 30 nm) et des cristallites plus gros (200 à 500 nm) d'oxyde riche en fer.

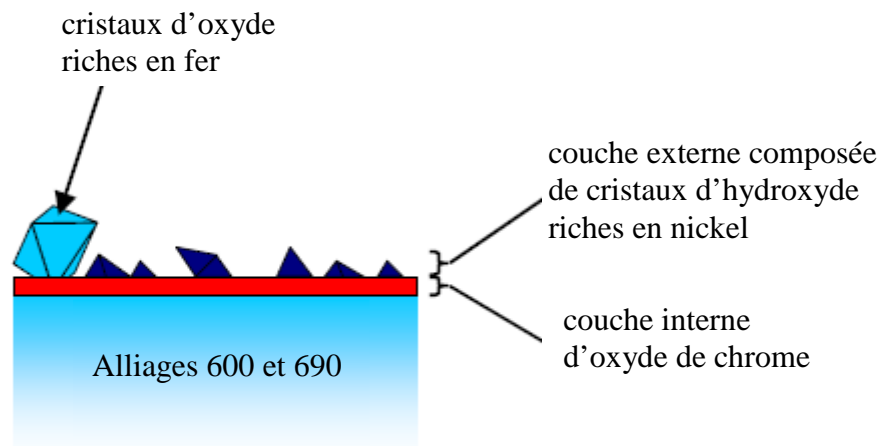


Figure 1.1 : Schématisation de la couche d'oxyde formée sur les alliages 600 et 690 corrodés en milieu aqueux (composition indiquée dans le tableau A.1.1 figurant en annexe 1) à  $325^\circ\text{C}$ , d'après Machet <sup>[Mac04a]</sup>.

Toutefois, ces descriptions, mettant l'accent sur la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ne sont pas totalement en accord avec le retour d'expérience concernant la couche d'oxyde formée sur l'alliage 600 dans le milieu primaire des REP. Ainsi, Sandler <sup>[San79]</sup> met en évidence par diffraction des rayons X (DRX) la présence d'une phase spinelle : le ferrite de nickel à teneur variable en fer et nickel. Solomon *et al.* <sup>[Sol96]</sup> considèrent eux aussi que l'oxyde formé est de type spinelle, mais qu'il s'agit en revanche d'une chromite de fer. Enfin, Pick <sup>[Pic83]</sup> ne précise pas la structure de l'oxyde se formant sur l'alliage 600 en milieu primaire des REP, mais indique que la couche interne a une composition qui peut correspondre à une chromite mixte de nickel et fer, alors que la couche externe présente une composition proche de celle d'un ferrite de nickel. Si ces résultats peuvent être rapprochés de la présence de cristallites d'oxyde riche en fer proposée par Machet <sup>[Mac04a]</sup>, la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  n'est en revanche pas évoquée.

Ces divergences peuvent peut-être s'expliquer par les différences, en termes de chimie du milieu, inhérentes aux conditions d'immersion des échantillons. En effet, dans le cas des essais en laboratoire, la nature du milieu est parfaitement contrôlée et ne varie pas au cours de l'essai, ce qui n'est pas le cas dans un réacteur en exploitation.

Toutefois, les résultats expérimentaux figurant dans le tableau A.1.1 (figurant en annexe 1), issus d'essais de laboratoire, n'ont pas tous été obtenus pour des conditions chimiques, régnant dans le milieu d'essai, identiques. En revanche, ils ont été en majorité obtenus par XPS [McI79, Ang93, Mac01, Mac02, Mac04a, Mac04b, Mac04c]. Cette technique est particulièrement adaptée aux épaisseurs des couches d'oxyde formées à la surface des alliages à base nickel exposés à un milieu aqueux hydrogéné à haute température, qui évoluent entre un nanomètre et quelques dizaines de nanomètres pour des durées d'exposition atteignant quelques milliers d'heures [Mac04a, Car02a]. Si l'XPS permet de quantifier de manière fiable les éléments constituant l'oxyde, déterminer la nature des phases présentes nécessite la décomposition des spectres et leurs interprétations en termes de décalages énergétiques, caractéristiques de la nature des liaisons chimiques engagées. Ces interprétations peuvent être assez complexes, du fait, d'une part, de la faible influence de l'environnement chimique sur l'énergie de liaison, et d'autre part, du nombre d'oxydes ou hydroxydes différents susceptibles de se former dans le cas de l'oxydation d'un alliage ternaire de nickel, chrome et fer en milieu aqueux à haute température. Des effets quantiques, qui seront discutés plus en détails au paragraphe 2 du chapitre 3, compliquent encore la décomposition du niveau 2p du chrome [Bie04], ainsi que celle du niveau 2p du nickel [Mac04a]. Enfin, lorsque l'XPS est associé à un décapage ionique, dans le but de réaliser des profils élémentaires en profondeur, la réduction du nickel oxydé, sous l'effet du bombardement de la surface par des ions  $\text{Ar}^+$  [Mac01, Mac02, Mac04a] rend impossible toutes interprétations sur l'évolution de la nature de l'environnement chimique du nickel dans la profondeur.

Même s'il semble difficile de conclure à la lueur de ces seuls résultats, les divergences entre essais de laboratoire et retour d'expérience industriel mettent en évidence la nécessité de coupler plusieurs techniques de caractérisation complémentaires au sein d'une même étude, dans l'objectif d'obtenir une description fine et univoque, en termes de composition chimique, de structure cristallographique et de morphologie, des oxydes formant la couche qui recouvre la surface des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température.

Ainsi, le couplage entre XPS et STEM permet à Angeliu *et al.* [Ang93] de confirmer par diffraction locale la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , et d'obtenir des informations sur la morphologie de l'hydroxyde de nickel (tableau A.1.1). Machet *et al.* [Mac02, Mac04a, Mac04b, Mac04c] ont complété les résultats obtenus par XPS, par une description morphologique de la couche d'oxyde découlant d'observations par MEB. Les résultats obtenus par STM [Mac04a, Mac04c] ne leur permettent toutefois pas de lever toute ambiguïté sur la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , car, d'une part, aucun ordre à longue distance n'a pu être mis en évidence, et d'autre part, les distances caractéristiques mesurées sont compatibles avec les paramètres de la structure du sous-réseau anionique d'oxydes de type spinelle.

Plusieurs autres études [Gar98, Sou99, Car02a, Pan02, Del04], basées sur des couplages différents de techniques de caractérisation, conduisent à une description sensiblement différente de l'oxyde se formant sur les alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température. Le tableau A.1.2 (figurant en annexe 1) présente une synthèse non exhaustive des principaux résultats obtenus au cours de ces travaux.

Pour caractériser la couche d'oxyde formée sur les alliages 600 et 690, pour des durées d'expositions inférieures ou égales à 48 heures, Gardey [Gar98] utilise lui aussi l'XPS. La couche d'oxyde est là encore décrite comme composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et de fer oxydé. Pour des durées supérieures à 48 heures, l'utilisation de la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) conduit cet auteur à décrire une couche d'oxyde de nickel, chrome et fer



à caractère duplex, composée d'une partie interne riche en chrome, et d'une partie externe plutôt riche en fer <sup>[Gar98, Gui97, Gui98]</sup>. A partir de l'observation par MEB de surfaces corrodées, la couche interne est décrite comme continue alors que la couche externe est composée de cristallites éparses. L'analyse par EDS montre que ces cristallites sont des oxydes de fer et de nickel, caractérisés par Miguet <sup>[Mig98]</sup>, à partir de clichés de diffraction locaux réalisés par MET, comme du ferrite de nickel. En regard de leur morphologie, la présence de ces cristallites est une fois encore attribuée à un phénomène de précipitation qui peut être favorisée soit par des relations d'épitaxie avec le substrat, soit par la présence de défauts de surface tels que les joints de grains de l'alliage. Une élévation de la température d'essai de 325°C à 350°C influence fortement la morphologie de la couche externe puisque l'apparition de bâtonnets au détriment des cristallites est mise en évidence, mais aussi sa composition, puisque l'oxyde externe est plutôt riche en fer à 325°C, alors qu'il est riche en nickel à 350°C. A la lumière de travaux de McIntyre *et al.* <sup>[McI79]</sup> sur les couches d'oxyde formées sur l'alliage 600 en milieu aqueux oxygéné, les auteurs supposent que ces bâtonnets sont composés de Ni(OH)<sub>2</sub>.

Les travaux de Soustelle *et al.* <sup>[Sou98, Sou99]</sup> complètent la description précédente, mettant en évidence par DRX sous incidence rasante (GIXRD), à partir d'échantillons d'alliages 600 et 690 exposés à 360°C, une couche interne composée d'un chromite mixte de fer et de nickel. La présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au sein de cette couche n'est pas clairement établie, mais semble d'autant plus probable que le taux de chrome dans la couche interne augmente avec la suppression d'hydrogène. L'augmentation de cette dernière entraîne une diminution du pouvoir oxydant du milieu susceptible de favoriser la formation du sesquioxyde au dépend des spinelles. A l'inverse, pour une faible suppression d'hydrogène, la présence de NiO est évoquée. La teneur en hydrogène a également un effet prépondérant sur la morphologie de la couche externe se formant sur l'alliage 600, sur lequel le nombre de cristallites de ferrite de nickel par unité de surface passe par un maximum pour une pression de H<sub>2</sub> de 30 kPa. En revanche, ce comportement n'est pas observé sur l'alliage 690. Enfin, un bilan sur les quantités totales de chrome, fer et nickel consommées par le phénomène de corrosion, conduit systématiquement à un excès de chrome par rapport à la teneur des alliages 600 et 690, résultant d'une oxydation sélective de cet élément. A partir de ce résultat, la présence d'une zone d'alliage déchromée, en surface de l'alliage sous-jacent à la couche d'oxyde, est proposée.

Panther <sup>[Pan02]</sup> confirme expérimentalement la présence d'une zone déchromée en surface de l'alliage sous-jacent, pour des conditions expérimentales identiques, par MET-EDS et spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Les résultats obtenus par EDS sur des lames minces de coupe transverse observées au MET montrent que cette zone s'étend sur des profondeurs d'alliage de l'ordre de la centaine de nm, le taux de chrome pouvant chuter de plus de la moitié par rapport à la composition nominale de l'alliage. Les résultats obtenus au SIMS confirment globalement ceux obtenus par MET-EDS, même si les variations de la concentration en chrome sont moins significatives. La couche d'oxyde est quand à elle décrite comme triplex. La figure 1.2 présente une vue de surface des couches d'oxyde observées au MEB à canon à émission de champ (MEB-FEG) (a) et une vue en coupe transverse de ces mêmes couches observées au MET (b). Les analyses par EDS et diffraction locale des cristallites formant la couche externe, dont la taille est supérieure à 200 nm, montrent qu'il s'agit d'un ferrite de nickel. Des cristallites plus petits, d'une taille de 30 à 50 nm, dont la géométrie est du même type que les cristaux de ferrite de nickel, sont décrits d'après les analyses EDS comme un chromite mixte de nickel et de fer, même s'il n'a pas été possible de les faire diffracter. Ces petites cristallites forment la couche interne, décrite comme non

protectrice. Les images obtenus par MET et les analyses EDS révèlent la présence d'une couche continue, d'une épaisseur de l'ordre de 5 nm, très enrichie en chrome (jusqu'à 80 % des éléments métalliques), qui est qualifiée de couche barrière interfaciale. Les profils réalisés par SIMS confirment globalement les résultats des analyses EDS, même si les variations de concentration sont moins significatives. L'intérêt du couplage entre ces deux techniques est clairement mis en évidence, puisqu'il renseigne sur la possibilité ou non, d'étendre des résultats d'analyses fines mais extrêmement locales, comme ceux obtenus par MET-EDS, à des surfaces de dimensions significatives vis-à-vis d'un phénomène de corrosion généralisée, comme celles analysées par SIMS.

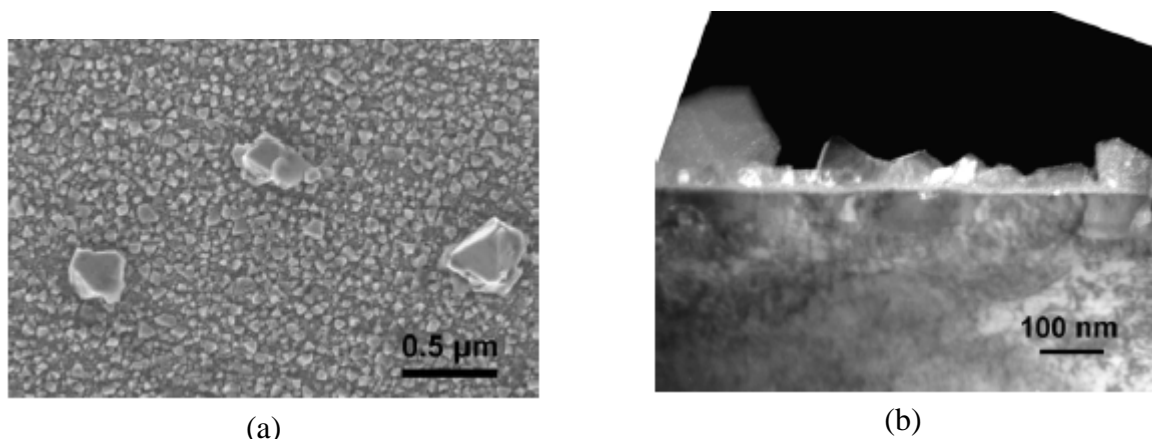


Figure 1.2 : Observations des couches d'oxyde se formant sur l'alliage 600 exposé 300 heures en milieu de type primaire (composition exacte indiquée dans le tableau A.1.2) à 360 °C, (a) vue de surface observée par MEB-FEG et (b) coupe transverse observée au MET, d'après Panter<sup>[Pan02]</sup>.

Delabrouille<sup>[Del04]</sup> a étudié la corrosion en milieu de type primaire à 360°C d'alliages ternaires Ni-Cr-Fe contenant 10% en poids de fer et des teneurs en chrome variant de 5 à 30%. La description des oxydes est globalement similaire à celle faite précédemment<sup>[Pan02]</sup>, mais l'influence de l'état de surface et de la teneur en chrome de l'alliage sur la morphologie de la couche d'oxyde est discutée. La comparaison de deux polissages différents (au papier SiC grade 1200 ou à la pâte diamantée 1 µm) met en évidence une diminution de la taille des cristallites de la couche externe et une augmentation du nombre de filaments par unité de surface quand le polissage devient plus fin. L'augmentation du taux de chrome dans l'alliage conduit à une disparition progressive des filaments et à une diminution de la taille des cristallites constituant la couche externe. Parallèlement, la taille de petites cristallites d'oxyde (de quelques dizaines à quelques nm) riche en nickel et chrome, dont la structure cristallographique n'est pas précisée, diminue et leur nombre augmente. La présence d'une couche interne localement caractérisée comme très riche en chrome (de l'ordre de 80 % des éléments métalliques) par MET-EDS est mise en évidence quelle que soit la teneur en chrome de l'alliage, mais l'auteur précise qu'il est difficile de conclure quant à l'uniformité de cette couche, en raison de sa finesse (environ 10 nm) et des effets de volume dus à l'épaisseur des lames minces. La présence d'une zone déchromée en surface de l'alliage sous-jacent est à nouveau mise en évidence, la profondeur de la zone affectée diminuant avec l'augmentation du taux de chrome dans l'alliage. Enfin, l'auteur précise que cette zone déchromée s'inscrit dans une couche d'alliage, dite de microstructure perturbée<sup>[Car02a]</sup>, d'une épaisseur de l'ordre du micromètre, caractérisée par une taille de grains nanométrique et une forte densité de dislocations.

Carrette <sup>[Car02a]</sup> a montré que cette couche de microstructure perturbée est déjà présente en surface de l'alliage avant essai de corrosion. Son origine est attribuée aux différents traitements thermomécaniques subis par l'alliage durant sa fabrication ou la mise en forme des éprouvettes, qui conduisent à l'apparition de cette microstructure spécifique, la profondeur affectée étant de l'ordre de la centaine de nm. En termes d'étude de la nature des couches d'oxyde se formant en milieu de type primaire sur les alliages 600 et 690, ces travaux <sup>[Car02a, Car02b, Car02c, Car03]</sup> présentent deux intérêts majeurs : les essais de corrosion sont réalisés à 325 °C, cette température étant plus proche des conditions nominales de fonctionnement du circuit primaire des REP, et une partie de l'étude est réalisée en milieu non saturé en cations métalliques, grâce à l'utilisation du titane comme matériau constitutif de la boucle de corrosion. Les couches d'oxyde observées sont décrites comme duplex que le milieu d'essai soit saturé ou non en cations métalliques, mais l'appellation duplex ne renvoie pas au même type de couche dans les deux cas. En milieu saturé, la couche d'oxyde externe est constituée de cristallites éparses riches en nickel et fer alors que la couche interne est décrite comme riche en chrome. Les résultats obtenus par GIXRD mettent en évidence la présence de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au sein de l'oxyde. Les analyses réalisées par XPS semblent quant à elles révéler la présence d'hydroxydes de fer et de nickel dans la couche. En milieu non saturé, la couche d'oxyde externe est décrite comme riche en nickel et chrome, et caractérisée par une quasi-absence de fer, un très fort enrichissement en nickel (60 à 80 % des éléments métalliques) est mis en évidence en extrême surface de l'oxyde. Les observations de cette couche obtenues par MEB révèlent la quasi-absence de cristallites éparses souvent mentionnés dans la littérature <sup>[Gar98, Sou99, Pan02, Mac04a, Del04]</sup> et la présence de plaquettes en faible quantité, mais uniformément réparties. La couche interne est à nouveau décrite comme riche en chrome. Les résultats de GIXRD mettent en évidence la présence de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au sein de l'oxyde, et les analyses réalisées par XPS semblent à nouveau révéler la présence d'hydroxyde de nickel dans cette couche. L'effet du taux d'écrouissage a été étudié sur l'alliage 690. Celui-ci n'a pas d'influence sur la nature ou la morphologie des couches d'oxyde, mais le nombre de plaquettes ou de cristallites par unité de surface semble augmenter avec le taux d'écrouissage. De plus, dans le cas de l'alliage 690, la présence d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent est à nouveau mise en évidence. Il est de plus montré que le taux de chrome au sein de cette couche reste constant et égal à 10 % en masse quelle que soit la durée de l'essai de corrosion, alors que l'épaisseur de la zone affectée augmente avec le temps d'immersion.

Ces différents résultats témoignent de la complexité d'obtenir une description fine et univoque de la nature de la couche d'oxyde se formant à la surface des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température. Cette complexité résulte notamment des faibles épaisseurs des couches formées (de l'ordre de la cinquantaine de nanomètre) <sup>[Mac04a, Car02a]</sup>, qui imposent de travailler à la limite de la résolution maximale des techniques de caractérisation classiques. Outre ce problème lié à la caractérisation des couches, la nature des dispositifs mis en œuvre lors des essais de corrosion, qui se corrodent conjointement aux échantillons, influe directement sur la saturation du milieu d'étude en cations métalliques. Ce phénomène conduit à la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface des couches de corrosion <sup>[Gar98, Car02a, Mac04a, Del04]</sup>, dont la nature varie avec celle des matériaux de structure constituant le dispositif, mais aussi en fonction des conditions de renouvellement du milieu d'étude. L'influence de ce phénomène sur la nature des couches d'oxyde observées est souvent difficile à évaluer. Dans ces conditions, une analogie avec des résultats obtenus lors de l'oxydation d'alliage à base nickel en milieu gazeux à haute température peut alors permettre de compléter la description des couches d'oxyde formées.

## 1.2. Couches d'oxyde formées en milieu gazeux à haute température

La comparaison de résultats obtenus en milieu aqueux et gazeux a pour objectif d'isoler s'il y a lieu, certaines tendances concernant la formation d'oxydes multicouches sur les alliages à base nickel. En effet, même si les conditions d'oxydation en milieu gazeux sont fortement différentes de celles rencontrées en milieu liquide, elles présentent l'avantage, d'une part, d'éliminer tout phénomène de précipitation susceptible d'intervenir en milieu aqueux, et d'autre part de conduire à des épaisseurs de couches d'oxyde souvent beaucoup plus importantes, et par conséquent plus simples à caractériser.

L'oxydation des alliages binaires Ni-Cr sous atmosphère d'oxygène à haute température (supérieure à 500°C) conduit classiquement à la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$ , la morphologie des couches formées dépendant du taux de chrome contenu dans l'alliage<sup>[Woo87]</sup>. Les alliages à fort taux de chrome (de 20 à 40 %) forment plutôt une structure multicouche alors que les alliages à faible taux de chrome (5 %) sont plus favorables au phénomène d'oxydation interne.

Calvarin-Amiri *et al.*<sup>[Cal98, Cal99, Cal00a, Cal00b, Cal00c, Cal01a, Cal01b]</sup> ont étudié l'oxydation de l'alliage Ni-20Cr sous air entre 600°C et 900°C, avec application ou non de contraintes mécaniques. Pour une température de 600°C, l'oxyde est constitué d'une couche externe de  $\text{NiO}$ , d'une couche intermédiaire d'un oxyde mixte de nickel et de chrome et d'une zone d'oxydation interne contenant des précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en surface de l'alliage sous-jacent. L'oxyde mixte se forme au sein de l'alliage, grâce à la diffusion de l'oxygène à travers la couche externe et la réaction entre cet oxygène, les précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et le nickel de l'alliage. Au delà de 600°C, les précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coalescent pour former une couche interne continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ce phénomène étant d'autant plus rapide que la température augmente. La croissance des couches de  $\text{NiO}$  et de l'oxyde mixte de Ni et Cr, caractérisé comme  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  à 900 °C nécessite alors la diffusion du nickel à travers la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . L'effet barrière de la couche continue de chromine explique ainsi la diminution de la vitesse de croissance de l'oxyde multicouche, dont une vue en coupe est présentée sur la figure 1.3. Les croissances externe de  $\text{NiO}$ , et interne de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont clairement mises en évidence. Il est de plus précisé que la formation de la couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coïncide avec l'apparition d'une couche appauvrie en chrome en surface de l'alliage sous-jacent. Quelle que soit la température, l'application d'une contrainte mécanique à l'échantillon entraîne une augmentation de la vitesse de croissance des différentes couches, et du nombre de précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans la zone d'oxydation interne. Ce résultat est expliqué par l'apparition de défauts au sein de l'oxyde multicouche, tels que des fissures, qui résultent de l'application d'une contrainte mécanique et jouent le rôle de courts-circuits de diffusion pour l'espèce oxydante.

McIntyre *et al.*<sup>[McI78]</sup> ont étudié par XPS la couche d'oxyde se formant à la surface de l'alliage 600 exposé à des mélanges argon-oxygène, à des températures de 280°C et 500°C. La couche d'oxyde formée dans ces conditions est considérée comme duplex. La couche externe est décrite comme un oxyde ternaire de fer, nickel et chrome, la structure du spectre du niveau 2p du nickel pouvant correspondre à un oxyde de type spinelle. La couche interne est plutôt composée d'un oxyde riche en chrome, décrit comme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

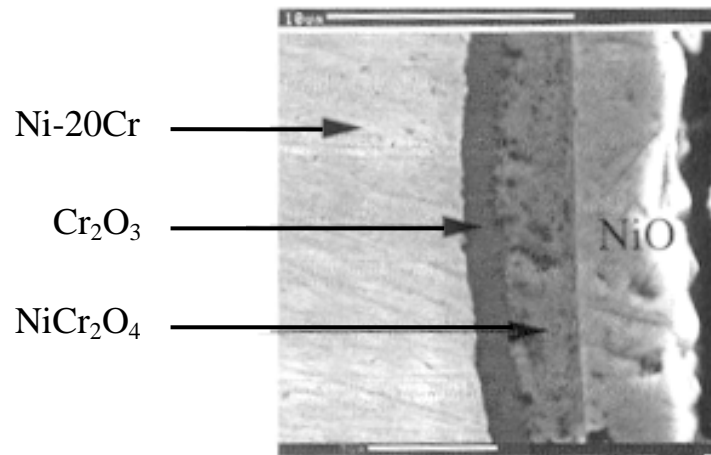


Figure 1.3 : Observation par MEB d'une coupe transverse de l'oxyde formé à la surface d'un échantillon d'alliage Ni-20Cr oxydé 28 heures sous air à 900 °C, d'après Calvarin-Amiri *et al.* [Cal01a].

Dans le but de comparer avec les couches d'oxyde se formant sur les alliages 600 et 690 en milieu aqueux à haute température, Gardey [Gar98] a exposé ces mêmes alliages à 103 bar de vapeur d'eau sèche à 400°C. Une couche d'oxyde duplex est observée, constituée d'une couche interne continue, et, dans sa partie externe, de cristallites ou de plaquettes selon l'état de surface initial. Il peut toutefois être souligné que si les morphologies des couches d'oxyde formées en milieu aqueux à 325°C ou 350°C et sous vapeur à 400°C sont identiques, le nombre de plaquettes ou cristallites par unité de surface, et la taille de ces derniers, sont beaucoup plus faibles lors de l'exposition sous gaz, malgré une température plus élevée.

Carrette a comparé la morphologie des couches d'oxyde formées sur l'alliage 690, exposé à 100 bar de vapeur d'eau et en milieu aqueux dynamique non saturé, à 325°C [Car02a]. Dans les deux cas, la présence d'une faible quantité de plaquettes, surmontant la couche continue, est observée. Comme précédemment [Gar98], la quantité de plaquettes observée est plus faible dans le cas de l'oxydation sous vapeur d'eau. La comparaison des analyses SIMS des couches d'oxyde formées en milieux aqueux et gazeux n'a pas révélé de différence de composition notable.

### 1.3. Bilan

En dressant le bilan des résultats de la littérature présentés aux deux paragraphes précédents, un certain nombre de tendances générales, concernant la nature, la structure et la morphologie des couches d'oxyde se formant sur les alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, semble pouvoir être dégagé. De plus, l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques, soit sur la nature, soit sur la structure de la couche d'oxyde, a été mise en évidence.

#### 1.3.1. Morphologie de la couche d'oxyde

La morphologie de la couche d'oxyde se formant sur les alliages 600 et 690 dans des conditions représentatives du milieu primaire des REP est toujours décrite, dès lors qu'une technique d'imagerie a été utilisée pour sa caractérisation, comme constituée d'une couche discontinue surmontant une couche continue [McI79, Gar98, Sou99, Pan02, Car02a, Mac04a, Del04]. La

morphologie de la couche discontinue évolue selon les conditions physico-chimiques d'exposition (température, composition chimique du milieu) et l'état de surface de l'alliage (polissage, écrouissage). L'influence de ces paramètres sur la morphologie de la couche d'oxyde discontinue sera détaillée au paragraphe 1.3.4, mais il est d'ores et déjà possible de remarquer que trois morphologies différentes, et susceptibles de coexister à la surface d'un même échantillon, ont pu être mises en évidence :

- des cristallites octaédriques ou tétraédriques dont deux populations ont été mises en évidence, l'une caractérisée par une taille de quelques dizaines de nm <sup>[Pan02, Del04, Mac04a]</sup>, et l'autre par des dimensions évoluant de la centaine de nm à quelques microns <sup>[Sou99, Gar98, Car02a, Pan02, Del04, Mac04a]</sup>,
- des plaquettes <sup>[Car02a]</sup> ou bâtonnets <sup>[Gar98]</sup>, ces deux appellations semblant décrire la même structure,
- des filaments pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns de long <sup>[Del04]</sup>.

### 1.3.2. Structure de la couche d'oxyde

La structure de la couche d'oxyde est largement décrite dans la littérature comme duplex <sup>[McI79, Sou99, Gar98, Car02a, Mac04a]</sup>, même si certains auteurs parlent de couches d'oxyde triplex <sup>[Pan02, Del04]</sup>. Si la couche dite interne <sup>[McI79, Sou99, Gar98, Car02a, Mac04a]</sup> ou barrière interfaciale <sup>[Pan02, Del04]</sup>, est toujours décrite comme continue et riche en chrome, une couche intermédiaire composée de petits cristallites disjoints (d'une taille de l'ordre de la dizaine de nm) de chromites mixte de nickel et de fer est ajoutée dans la description de la structure triplex.

Le terme de couche externe peut quant à lui désigner, selon les auteurs, les conditions d'exposition ou les techniques de caractérisation mises en œuvre (tableau A.1.1 et A.1.2), de l'hydroxyde de nickel <sup>[McI79]</sup> sous la forme de petits cristallites (quelques dizaines de nm) <sup>[Mac04a, Mac04b, Mac04c]</sup>, des gros cristallites (quelques centaines de nm à quelques microns) ou des filaments de ferrite de nickel <sup>[Gar98, Sou99, Car02a, Pan02, Del04]</sup>, des plaquettes dont la composition n'est pas précisée <sup>[Gar98, Car02a]</sup>, ou encore un oxyde riche en nickel et chrome dont la morphologie n'est pas explicitée <sup>[Car02a]</sup>.

Par souci de clarté, cette couche d'oxyde sera elle aussi décrite par le terme « duplex » dans la suite de ce manuscrit. Les termes « couche interne » désigneront la part de l'oxyde multicouche susceptible d'être protectrice, c'est-à-dire décrite dans la littérature, soit comme continue, soit comme constituée d'oxydes de chrome, que ceux-ci soient pur ou mixtes. Les termes « couche externe » référeront à l'inverse à la part de l'oxyde multicouche supposée non protectrice, décrite comme discontinue et composée d'oxydes très appauvris ou exempts de chrome.

### 1.3.3. Nature de la couche d'oxyde

La couche protectrice est unanimement décrite comme enrichie en chrome, mais plusieurs auteurs ont essayé d'en obtenir une description plus fine. Ainsi, Machet *et al.* <sup>[Mac04a, Mac04b, Mac04c]</sup> ont proposé l'existence d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mais ils mettent aussi en évidence un rapport moyen des concentrations atomiques Cr/Ni d'environ 2 dans la couche d'oxyde <sup>[Mac01, Mac02]</sup>. De plus, les distances caractéristiques mesurées par STM ( $\approx 0,31$  nm), compatibles avec les distances entre premiers voisins du sous-réseau anionique dans  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

(0,280 nm en moyenne) <sup>[Mac04a, Mac04b, Mac04c]</sup>, le sont aussi avec celles de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,294 nm). Panter <sup>[Pan02]</sup> met en évidence une fine couche continue d'oxyde ( $\approx 5$  nm) dans laquelle le taux de chrome peut atteindre 80 % des éléments métalliques surmontée de petits cristallites (30 à 50 nm) d'oxyde de type Ni(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figure 1.2). Cette description est en accord avec celle de Delabrouille <sup>[Del04]</sup>, qui ne conclue toutefois pas sur la continuité de la couche très riche en chrome. Carrette *et al.* <sup>[Car03]</sup> apportent des éléments de réflexion complémentaires en mettant en évidence par GIXRD la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'un spinelle de type NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur des échantillons exposés en milieu dynamique non saturé. Ces auteurs <sup>[Car02a, Pan02, Del04]</sup> mettent de plus en évidence la présence d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent.

Par analogie avec les résultats obtenus en milieu gazeux à haute température par Calvarin-Amiri *et al.* <sup>[Cal01a]</sup>, la couche protectrice se formant en milieu de type primaire sur les alliages 600 et 690 semble être composée d'un spinelle de type chromite mixte de nickel et de fer et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface entre le spinelle et l'alliage. Il est en revanche difficile d'affirmer, à partir de ces résultats, que ces deux oxydes forment ou non deux couches continues bien distinctes. Le lien entre couche déchromée dans l'alliage et couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mis en évidence sous air à haute température <sup>[Cal98]</sup> permet de supposer la formation d'une couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, mais ce point nécessite d'être vérifié expérimentalement.

La présence de ferrite de nickel au sein de la couche externe, souvent sous la forme de cristallites <sup>[Sou99, Gar98, Car02a, Pan02, Del04, Mac04a]</sup>, et plus rarement sous la forme de filament <sup>[Pan02, Del04]</sup> a largement été mise en évidence. La présence de plaquettes a aussi été mise en évidence <sup>[McI79, Ang93, Gar98, Car02a]</sup>, celles-ci étant parfois décrites comme de l'hydroxyde de nickel <sup>[McI79, Ang93]</sup>. Cette couche discontinue est parfois attribuée, au moins en partie, à des phénomènes de précipitation <sup>[McI79, Gar98, Mac04a]</sup>.

Plusieurs auteurs <sup>[Gar98, Del04]</sup> ont montré que les concentrations en fer et nickel dans leurs dispositifs d'essai étaient largement supérieures aux limites de solubilité reportées dans la littérature pour des spinelles de type ferrites dans ces conditions expérimentales <sup>[You98]</sup>. Ces concentrations importantes en fer et nickel sont attribuées à la fois à la corrosion des échantillons, mais aussi à celle des dispositifs d'essai, construits en acier inoxydable 304L. De plus, en exposant des échantillons de chrome pur dans ce type de dispositif, la précipitation de petites cristallites d'oxydes <sup>[Del04]</sup> et d'hydroxydes <sup>[Mac04a]</sup> de nickel et de fer a clairement été mise en évidence.

Carrette *et al.* <sup>[Car02a, Car02b, Car03]</sup> confirment ces résultats en exposant des échantillons d'alliages 690 en milieu de type primaire dans deux types de dispositif différents, un autoclave en acier inoxydable et une boucle à recirculation en titane, équipée de résines échangeuses d'ions. Leurs résultats montrent l'absence de cristallites de ferrite de nickel en conditions renouvelées et leur présence en conditions saturées. Si ces résultats montrent clairement qu'une saturation globale du milieu d'essai en fer et nickel conduit à la précipitation de cristallites de ferrites de nickel, ils mettent aussi en évidence la présence d'une faible quantité de plaquette en milieu non saturé, à la surface de l'alliage 690. La question de l'influence d'une saturation locale au voisinage de la surface peut ainsi être évoquée. Cette saturation, due à la diffusion à travers la couche et à la dissolution à sa surface, des cations métalliques issus de la corrosion de l'alliage, a été proposée par plusieurs auteurs pour expliquer l'apparition de plaquettes à la surface d'alliages à base nickel <sup>[McI79]</sup> ou de cristallites à la surface d'aciers inoxydables <sup>[Tap86, Lis87]</sup>.

Il est intéressant de remarquer que la présence de petits cristallites <sup>[Gar98]</sup> et de plaquettes <sup>[Car02a]</sup> en faible quantité, a été observée lors de l'exposition d'alliages à base nickel à la vapeur d'eau sèche à 400 °C et 325 °C. Ces résultats montrent que si la saturation globale ou locale du milieu d'essai favorise la formation de la couche externe, via un phénomène de précipitation, des germes de cette couche se forment spontanément, en milieux gazeux ou aqueux insaturé, à la surface de la couche protectrice.

S'il est clairement établi que cette couche externe se compose souvent de cristallites de ferrites de nickel, la présence d'hydroxyde de nickel <sup>[McI79, Ang93, Gar98, Car02a, Mac04a, Mac04b, Mac04b]</sup>, soit sous la forme de petits cristallites <sup>[Mac04a]</sup>, soit sous la forme de plaquettes <sup>[McI79, Ang93]</sup>, est aussi largement évoquée. De plus, celui-ci semble uniformément réparti en extrême surface de la couche d'oxyde, d'après des résultats obtenus par SIMS par Carrette <sup>[Car02a]</sup> et mettant en évidence des taux de nickel pouvant dépasser 80 % des éléments métalliques constituant l'oxyde. La présence de l'hydroxyde de nickel solide, pourtant clairement mise en évidence, est en désaccord avec plusieurs calculs thermodynamiques, montrant qu'il n'est pas stable en milieu aqueux de type primaire au-delà de 250°C environ <sup>[Bev97a, Car00]</sup>. En revanche, la forme stable des cations nickel en solution dans les conditions de type primaire est le complexe neutre  $\text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{aq})$  <sup>[Bev97a]</sup>.

La couche externe semble donc être constituée de cristallites de ferrite de nickel, et d'hydroxyde de nickel, la morphologie de cet hydroxyde n'ayant pas été clairement établie et l'origine de sa formation restant à expliciter.

La couche d'oxyde qui vient d'être décrite correspond à une synthèse de l'ensemble des différents résultats présentés dans les tableaux A.1.1 et A.1.2 (figurant en annexe 1), mis en regard de résultats obtenus en milieu gazeux à haute température. Cette description est susceptible d'évoluer de manière notable, en termes de nature ou de morphologie des couches d'oxyde, lors de la variation d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques, caractéristiques du milieu d'exposition ou de l'alliage. Le paragraphe suivant dresse un bilan de l'influence des différents paramètres étudiés dans les travaux déjà présentés (tableaux A.1.1 et A.1.2).

#### 1.3.4. Influence des paramètres sur la nature et la morphologie des couches d'oxyde

##### 1.3.4.1. Influence du débit de recirculation

Carrette <sup>[Car02a]</sup> a montré que l'augmentation du débit de recirculation entraîne une quasi disparition de la couche externe en milieu non saturé, ce qui peut être attribué à un phénomène d'érosion, découlant d'une augmentation de la vitesse du fluide.

##### 1.3.4.2. Influence de la température

D'après Gardey <sup>[Gar98]</sup>, l'augmentation de la température entre 325 °C et 350 °C conduit à un changement de morphologie de la couche externe, favorisant l'apparition de plaquettes au détriment des cristallites. Toutefois, les résultats de Carrette <sup>[Car02a]</sup>, montrent la présence de plaquettes à 325 °C, alors que d'autres auteurs ne mettent en évidence que des cristallites <sup>[Sou98, Sou99, Pan02]</sup>, ou un mélange de cristallites et de longs filaments <sup>[Del04]</sup>, à 360 °C. Il semble donc que la température ne soit pas le paramètre prépondérant dans l'évolution de la morphologie de la couche d'oxyde. En revanche, d'après les calculs thermodynamiques de



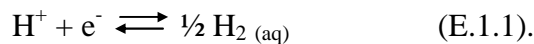
Caron <sup>[Car00]</sup>, une élévation de la température peut avoir une influence sur la nature des oxydes susceptibles de se former puisque NiO peut être stable dans les conditions typiques du milieu primaire à 360 °C, ce qui peut expliquer pourquoi plusieurs auteurs ayant travaillé à cette température évoquent la présence de cet oxyde <sup>[Ang93, Sou98, Sou99]</sup>.

#### **1.3.4.3. Influence des concentrations en cations métalliques**

Les concentrations en cations métalliques de fer et de nickel ont une influence notoire à la fois sur la nature et sur la morphologie de la couche externe, puisque dans le cas des essais réalisés en milieu non saturé <sup>[Car02a, Car02b, Car03]</sup>, une quasi absence des cristallites éparses de ferrite de nickel a été mise en évidence. En revanche, ces cristallites sont toujours présentes en très grand nombre lorsque les essais sont réalisés en milieu saturé <sup>[Sou99, Gar98, Car02a, Pan02, Del04, Mac04a]</sup>.

#### **1.3.4.4. Influence de la concentration en hydrogène dissous**

La concentration en hydrogène dissous dans l'eau fixe le pouvoir oxydant du milieu aqueux et influence par conséquent la nature des oxydes susceptibles de se former, et par suite la morphologie de la couche duplex. Ainsi, pour une très forte concentration en hydrogène dissous ( $P(H_2) = 20$  bar en équilibre avec le milieu aqueux), Soustelle *et al.* <sup>[Sou98, Sou99]</sup> mettent clairement en évidence la présence de  $Cr_2O_3$ , et l'absence de  $NiFe_2O_4$ , ce qui est en accord avec les données thermodynamiques <sup>[Car00]</sup>, tout comme l'apparition de NiO dans le cas des faibles concentrations en hydrogène dissous ( $P(H_2) < 0,01$  bar). En revanche, l'absence de cristallites de ferrite de nickel pour la plus faible teneur en hydrogène ( $P(H_2) < 0,01$  bar en équilibre avec le milieu aqueux) ne peut pas s'expliquer à partir des données thermodynamiques sur la stabilité des oxydes. Il est possible que ce résultat puisse être interprété en terme de dépendance de la solubilité du ferrite de nickel en fonction du pH du milieu d'essai, lui-même relié à la concentration en hydrogène dissous via la réaction :



Ainsi, une diminution de la concentration en hydrogène dissous conduit à une augmentation du pH de la solution, qui, comme c'est le cas pour la magnétite <sup>[You03]</sup>, correspond à une augmentation de la solubilité du ferrite de nickel <sup>[Chu88, Chu90]</sup>.

#### **1.3.4.5. Influence de la nature de l'alliage**

La nature de l'alliage, dans la gamme de composition correspondant aux alliages 600 et 690, ne semble pas avoir d'influence sur la nature ou la morphologie de la couche d'oxyde. Il est toutefois intéressant de remarquer que le résultat discuté au paragraphe 1.3.4.4., sur la présence ou non de cristallites de ferrite de nickel selon la concentration en hydrogène dissous a été obtenu sur l'alliage 600. Sur l'alliage 690, cette dépendance s'est révélé beaucoup moins marquée, voire inexistante <sup>[Sou99]</sup>.

#### **1.3.4.6. Influence des caractéristiques de l'état de surface**

L'état de surface n'a *a priori* pas d'influence sur la nature des oxydes formés, mais semble en revanche fortement influencer sur leurs morphologies.

#### 1.3.4.6.1. Influence de la rugosité

L'influence de la rugosité de surface sur la morphologie de la couche externe a été mise en évidence par plusieurs auteurs <sup>[Gar98, Del04]</sup>. Leurs travaux montrent que le nombre de cristallites de ferrites de nickel par unité de surface augmente avec la rugosité de surface, ce qui peut être associé à la présence d'une plus grande quantité de défauts de surface, jouant le rôle de sites de germination préférentiels. Delabrouille <sup>[Del04]</sup> a de plus montré qu'une diminution de la rugosité favorise la formation de longs filaments, mais n'a pas proposé d'explications pour ce phénomène.

#### 1.3.4.6.2. Influence de l'orientation cristallographique des grains du substrat

A partir de l'observation par MEB des surfaces des échantillons d'alliages 600 et 690 exposés au milieu primaire, Gardey <sup>[Gar98]</sup> met en évidence une influence de l'orientation cristallographique des grains du substrat sur la germination et/ou la croissance des cristallites de ferrite de nickel. Plusieurs explications sont proposées pour expliquer ce résultat :

- soit des relations d'épitaxie favorisent la germination et/ou la croissance des cristallites, en facilitant l'accord entre les réseaux cristallins de l'alliage et de l'oxyde,
- soit ces relations d'épitaxie favorisent la diffusion des espèces dans l'oxyde, les coefficients de diffusion dépendant de la direction de propagation dans le réseau.

#### 1.3.4.6.3. Influence du taux d'écrouissage

Le taux d'écrouissage ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie de la couche externe, mais il est possible qu'il ait une influence sur celle de la couche interne protectrice. En effet, parmi les travaux <sup>[Car02a, Pan02, Del04]</sup> mettant en évidence une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent, deux font état d'une couche de microstructure perturbée, caractérisée par une faible taille de grains et une forte densité de dislocations, contenant la couche déchromée <sup>[Car02a, Del04]</sup>. Sur un échantillon d'alliage 690 électropoli et exposé 2160 heures en milieu de type primaire non saturé, Carrette <sup>[Car02a]</sup> met en évidence l'absence de couche d'oxyde continue. Ces résultats montrent que la présence d'une couche écrouie impliquant l'existence de court-circuits de diffusion favorise l'apparition d'une couche continue et protectrice.

Après avoir dressé un bilan non exhaustif de résultats issus de la littérature et concernant la nature, la structure et la morphologie des couches d'oxyde se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, il apparaît intéressant de recenser les données concernant les cinétiques de corrosion de ces alliages dans ce type de milieu, afin d'obtenir des éléments de compréhension de l'évolution temporelle de ces couches d'oxyde.

## **2. Cinétiques de corrosion des alliages à base nickel en milieu primaire**

Les cinétiques de corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température sont souvent décomposées en deux termes <sup>[Gar98, Car02a]</sup> : un terme d'oxydation, décrivant l'évolution temporelle de la quantité de métal consommé par l'édification de la couche d'oxyde, et un terme de relâchement, représentatif de l'évolution de la quantité de métal dissous dans le milieu en fonction de la durée d'immersion. C'est la somme de ces deux termes, correspondant à l'évolution de la quantité totale de métal corrodé en fonction du temps, qui est appelée cinétique de corrosion.

### **2.1. Méthodes de mesures**

A la différence des phénomènes d'oxydation sous gaz à haute température, où l'utilisation d'une thermobalance permet de mesurer *in situ* et en continu les cinétiques d'oxydation, la détermination des cinétiques de corrosion en milieu aqueux à haute température passe souvent par l'utilisation de techniques *ex situ*, conduisant à l'obtention d'un résultat discret, composé d'un nombre de mesures limité par les contraintes de mise en œuvre et la durée des essais expérimentaux <sup>[Gar98, Car02a, Car02c, Mac04a, Mac04b, Mac04c, Gal06, Mac07]</sup>. Ainsi, les transitoires de mise en température et de refroidissement et la reproductibilité des conditions d'exposition, notamment en termes de chimie du milieu, associés aux faibles quantités de métal corrodé, peuvent, selon la méthode de mesure utilisée, générer des incertitudes du même ordre de grandeur que la mesure. Même si peu d'auteurs ont publié des courbes cinétiques décrivant la corrosion, l'oxydation ou le relâchement des alliages à base nickel en milieu aqueux hydrogéné, un nombre conséquent de travaux décrit l'influence de divers paramètres physico-chimiques du matériau ou du milieu sur la quantité de métal corrodé pour une durée donnée. Il est donc important de faire le point sur les différentes méthodes de mesure utilisées, afin d'évaluer dans quelle mesure les différents résultats publiés sont susceptibles d'être comparés.

La méthode de desquamation a été utilisée par plusieurs auteurs <sup>[Gar98, Sou99, Car02a]</sup>, car elle présente l'avantage de permettre la détermination simultanée des quantités de métal oxydé et relâché. Cette méthode repose sur une dissolution spécifique de la couche d'oxyde par immersion dans un bain adapté. Connaissant la masse de l'éprouvette avant essai de corrosion, après essai de corrosion, et la masse de métal sain restante après dissolution de la couche d'oxyde, il est possible, par différence, de déterminer la masse de métal contenu dans l'oxyde et la masse de métal relâché. En pratique, cette méthode risque de générer des incertitudes très élevées, notamment parce qu'elle est basée sur des différences de masse successives, dont la valeur est souvent de l'ordre de grandeur de l'incertitude de pesée. De plus, cette méthode nécessite des cycles d'immersion et de pesée successifs, afin de déterminer la transition entre la dissolution de l'oxyde et celle de l'alliage, la détermination de cette transition générant une incertitude supplémentaire, même lorsque le choix du bain conduit à une vitesse de dissolution du métal faible. Enfin, deux phénomènes inhérents aux conditions expérimentales d'essai sont susceptibles de majorer cette incertitude :

- la rugosité de la surface des échantillons complique la mise en évidence de la transition entre la dissolution du métal et celle de l'oxyde,
- la saturation du milieu conduit à la précipitation d'oxydes à la surface de l'éprouvette issus de la corrosion du dispositif d'essai.

L'importance de ces incertitudes a été mise en évidence par les travaux de Carrette <sup>[Car02a]</sup> qui a comparé plusieurs méthodes de détermination des quantités de métal oxydé et relâché, et conclue que si les résultats de desquamation peuvent permettre de réaliser des comparaisons qualitatives entre différents essais, ils ne semblent pas pouvoir être considérés comme quantitatifs.

L'évaluation des épaisseurs des couches d'oxyde peut être réalisée grâce à des techniques telles que l'XPS <sup>[Mac04a, Mac04b, Mac04c, Gal06, Mac07]</sup> ou le SIMS <sup>[Car02a, Car02c, Car04]</sup> utilisées en mode profil. Ces techniques présentent plusieurs avantages. D'une part, les vitesses d'abrasion sont suffisamment faibles (de l'ordre  $0,1 \text{ nm.s}^{-1}$  pour le SIMS et  $0,25 \text{ nm.min}^{-1}$  pour l'XPS) pour permettre de minimiser l'erreur sur la localisation de l'interface couche d'oxyde / alliage, et d'autre part, la détermination des profils de composition peut permettre de s'affranchir de la présence de la couche externe et de déterminer l'épaisseur de la couche protectrice seule <sup>[Mac04a]</sup>. L'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi déterminée est une épaisseur équivalente qui repose sur deux hypothèses :

- une épaisseur uniforme de la couche d'oxyde sur la surface analysée,
- une vitesse d'abrasion indépendante de la nature de l'oxyde.

Comme dans le cas de la technique de desquamation, ces mesures sont d'autant plus précises que la rugosité de surface des échantillons est faible et que les conditions d'essais minimisent l'influence des phénomènes de précipitation.

L'analyse par réaction nucléaire (NRA) a aussi été utilisée par Machet <sup>[Mac04a]</sup> pour déterminer des épaisseurs de couches d'oxyde. Cette technique permet, connaissant la section efficace de la réaction nucléaire considérée, de doser de très faibles quantités d'oxygène, et donc de mettre en évidence de très faibles variations d'épaisseur. Toutefois, comme dans le cas des techniques précédentes, l'épaisseur déterminée est une épaisseur équivalente, reposant cette fois sur les deux hypothèses suivantes :

- une épaisseur uniforme de la couche d'oxyde sur la surface analysée,
- une concentration en oxygène dans l'oxyde constante.

Une fois encore, cette mesure sera d'autant plus précise que l'influence des phénomènes de précipitation sera négligeable.

A l'inverse des techniques précédentes, l'évolution de la quantité de métal relâché en fonction du temps a été mesurée en continu par Carrette *et al.* <sup>[Car02a, Car02c, Car04]</sup> grâce à l'implantation par recul (UTLA) de  $^{56}\text{Co}$  à la surface d'échantillon d'alliage 690, sur une centaine de nm de profondeur. La décroissance de l'activité de l'échantillon est mesurée par spectrométrie  $\gamma$ . Cette décroissance est directement liée à la quantité de métal relâchée dans le milieu d'essai. La précision de cette technique est de l'ordre de 1 nm sur la perte d'épaisseur d'alliage équivalente à la quantité de métal relâchée.

Après avoir recensé les principales techniques utilisées dans la littérature pour déterminer les cinétiques d'oxydation ou de relâchement des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, quelques tendances significatives publiées dans la littérature vont être présentées.

## 2.2. Tendances et allures générales

Les résultats présentés dans ce paragraphe visent seulement à mettre en évidence les tendances générales dont la littérature rend compte, des cinétiques de corrosion des alliages 600 et 690 en milieu de type primaire. Les influences spécifiques, recensées dans la littérature, des différents paramètres physico-chimiques, du matériau ou du milieu, sur ces cinétiques seront détaillée au paragraphe 2.3. L'ensemble des conditions expérimentales relatives aux différents résultats présentés figurent dans le tableau A.1.3, présenté en annexe 1.

L'allure générale de ces courbes cinétiques de relâchement est caractéristique d'une diminution de la vitesse au cours du temps, ce qui est un résultat classique en oxydation lorsque l'alliage forme une couche d'oxyde protectrice. L'auteur a ajusté ces courbes cinétiques par une loi de type puissance (l'exposant variant de 0,28 à 0,42).

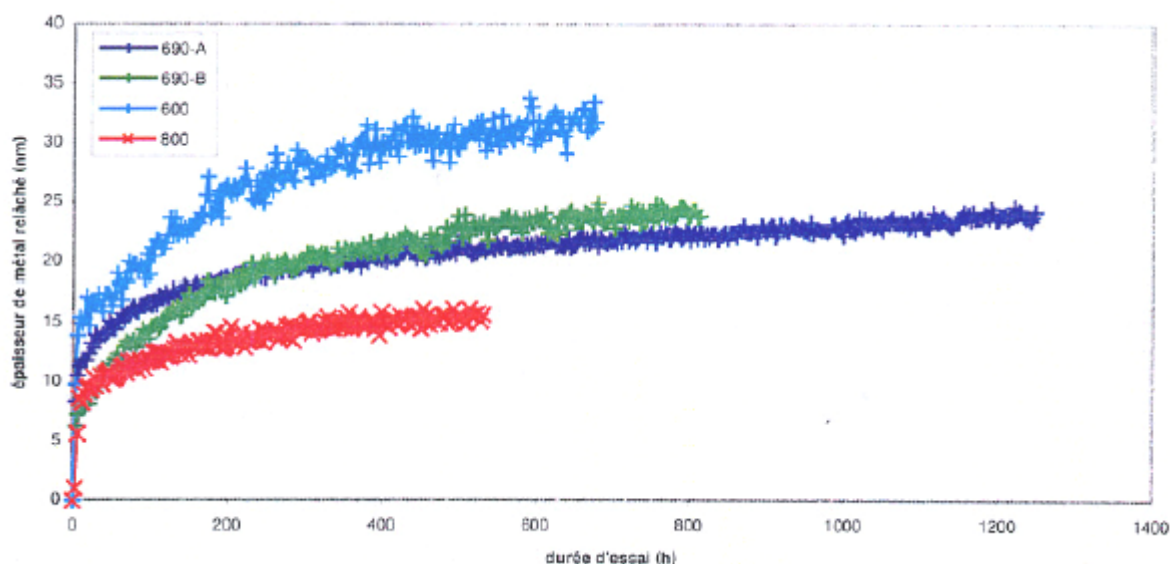


Figure 1.4 : Courbes cinétiques de relâchement mesurées par activation UTLA et spectrométrie  $\gamma$ , sur des échantillons d'alliages 600, 690 et 800 exposés en milieu primaire dynamique non saturé à 325°C (composition exacte indiquée dans le tableau A.1.3), d'après Carrette [Car02a].

La Figure 1.5 présente des courbes cinétiques d'oxydation mesurées par NRA sur les alliages 600 (a) et 690 (b) exposés en milieu de type primaire à 325 °C [Mac04a]. Ces courbes cinétiques mettent elles aussi en évidence une diminution de la vitesse au cours du temps, l'auteur indiquant que le meilleur ajustement de ces courbes est obtenu à l'aide d'une loi de type logarithmique.

Après ces quelques remarques sur les tendances générales des cinétiques d'oxydation et de relâchement des alliages 600 et 690, l'influence de différents paramètres physico-chimiques, reliés au matériau ou au milieu, sur ces cinétiques va être détaillée.

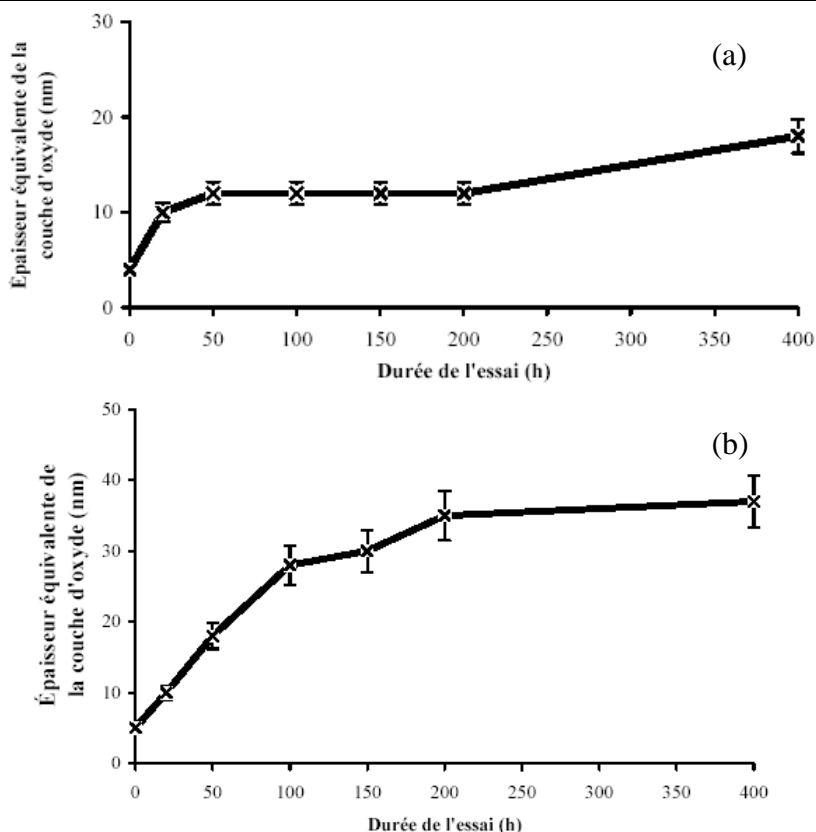


Figure 1.5 : Courbes cinétiques d'oxydation mesurées par NRA sur des échantillons d'alliages 600 (a) et 690 (b) exposés en milieu primaire statique à 325°C (composition exacte indiquée dans le tableau A.1.3), d'après Machet <sup>[Mac04a]</sup>.

### 2.3. Paramètres physico-chimiques influençant les cinétiques de corrosion

Le tableau A.1.3 présente, de manière non exhaustive, les principaux résultats publiés dans la littérature, sur l'influence des divers paramètres physico-chimiques étudiés sur les cinétiques de corrosion, d'oxydation et de relâchement des alliages à base nickel exposés en milieu aqueux à haute température.

#### 2.3.1. Influence de la température

Gardey <sup>[Gar98]</sup> a mis en évidence par desquamation qu'une augmentation de la température de 325°C à 350°C conduisait à une diminution de la quantité totale de métal corrodé, dans le cas des alliages 600 et 690, ce résultat étant obtenu pour une durée d'immersion d'environ 1000 heures. En mesurant en continu le relâchement à 285 °C et 325°C, Carrette <sup>[Car04]</sup> a mis en évidence une diminution de la cinétique de relâchement avec l'augmentation de température. Ce résultat, qui peut sembler étonnant si l'on considère que la corrosion est un phénomène thermiquement activé, est expliqué par une vitesse d'édification de la couche protectrice plus élevée à plus haute température, la croissance de cette couche contrôlant le phénomène de relâchement en jouant le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis des cations.

#### 2.3.2. Influence des concentrations en cations métalliques

Carrette *et al.* <sup>[Car02a, Car02c, Car03]</sup> ont montré par desquamation que la corrosion et le relâchement diminuent drastiquement lorsque le milieu est saturé en cations métalliques. Les résultats obtenus par SIMS sur les cinétiques d'oxydation sont parfois contradictoires. Dans

certaines études, la saturation du milieu semble n'avoir aucune influence sur l'épaisseur de la couche d'oxyde <sup>[Car03]</sup>, mais une augmentation significative de cette épaisseur en milieu saturé par rapport aux résultats obtenus en milieu dynamique non saturé a aussi été observée <sup>[Car02a]</sup>. Ce dernier résultat semble cohérent avec une augmentation de la quantité d'oxydes précipités en milieu saturé en cations métalliques.

### 2.3.3. Influence de la concentration en hydrogène dissous

McIntyre *et al.* <sup>[Mc179]</sup> ont étudié l'influence de la concentration en hydrogène dissous sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée après 168 heures d'exposition en milieu aqueux à 285 °C. Ces auteurs mettent en évidence une augmentation de l'épaisseur, et de la proportion de nickel au sein de cette couche lorsque la teneur en hydrogène dissous diminue. Ce résultat est attribué à une diminution de la solubilité du nickel lorsque le pouvoir oxydant du milieu augmente. Les résultats obtenus par Soustelle *et al.* <sup>[Sou99]</sup>, pour une durée d'exposition de 300 heures à 360 °C, mettent en revanche en évidence une épaisseur de la couche d'oxyde et une quantité de métal corrodé qui passe par un maximum pour une pression d'hydrogène de 0,3 bar en équilibre avec le milieu aqueux, le relâchement semblant quant à lui décroître continuellement avec le pouvoir oxydant. Enfin, ces auteurs mettent en évidence un effet très marqué de la teneur en hydrogène dissous sur l'alliage 600 alors que celui-ci est quasiment inexistant sur l'alliage 690.

Il est donc difficile, à la lueur de ces résultats, de dégager une influence claire de la teneur en hydrogène sur les cinétiques de corrosion, d'oxydation ou de relâchement. Leur interprétation se heurte à une influence complexe de ce paramètre, qui peut être à la fois d'ordre thermodynamique et cinétique. En termes de cinétique, l'influence du pouvoir oxydant sur la vitesse de croissance de certains oxydes est bien connue dans la littérature <sup>[Sar00]</sup>. L'influence thermodynamique de la teneur en hydrogène a quant à elle été abordée au paragraphe 1.3.4.4. et peut jouer à la fois sur le pH du milieu et par suite sur la solubilité des oxydes ou directement sur leur stabilité thermodynamique <sup>[Car00]</sup>.

### 2.3.4. Influence de la nature de l'alliage

Concernant les cinétiques de corrosion, plusieurs auteurs <sup>[Gar98, Car02a]</sup> ont montré que celles-ci étaient plus rapides sur l'alliage 600 que sur l'alliage 690, attribuant cette meilleure résistance de l'alliage 690 à un taux de chrome plus élevé. La même tendance a été observée sur les cinétiques de relâchement mesurées en continu <sup>[Car02a]</sup> (présentées sur la figure 1.4), ce résultat pouvant être attribué à la formation d'une couche plus protectrice sur les alliages plus riches en chrome.

Concernant les cinétiques d'oxydation, les résultats recensés dans la littérature sont parfois contradictoires. Ainsi, Machet *et al.* <sup>[Mac02, Mac04a, Mac04b, Mac04c, Gal06, Mac07]</sup> mettent clairement en évidence une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde avec le temps plus importante dans le cas de l'alliage 690 que dans celui de l'alliage 600 (figure 1.5). Ce résultat semble être confirmé par les cinétiques d'oxydation mesurées par SIMS par Carrette *et al.* sur l'alliage 600 <sup>[Car02a]</sup> et sur l'alliage 690 <sup>[Car02a, Car02c, Car03]</sup> en milieu dynamique non saturé à 325°C, même s'il peut être remarqué que les mesures réalisées par desquamation conduisent au résultat inverse. La tendance est nettement moins claire si référence est faite aux mesures réalisées ponctuellement pour quelques durées d'essai à 360 °C. Ainsi Angeliu *et al.* <sup>[Ang93]</sup> indique qu'après 100h d'exposition à cette température, les couches formées sont légèrement plus épaisses sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600. D'autres travaux indiquent l'inverse pour

une durée d'exposition de 300 heures <sup>[Sou99, Pan02]</sup>. Toutefois, Panter<sup>[Pan02]</sup> obtient ce résultat à partir de mesures locales réalisées au MET, cette tendance étant moins claire sur les profils obtenus par SIMS. A nouveau à partir de l'observation de coupes transverses au MET, Delabrouille <sup>[Del04]</sup> met en évidence une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde lorsque le taux de chrome dans l'alliage diminue, pour une durée d'exposition d'environ 1000 heures. Enfin Machet *et al.* <sup>[Mac01]</sup>, à cette même température montre que la couche d'oxyde formée est plus épaisse sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600 jusqu'à une durée d'essai de 280 heures, où la tendance s'inverse.

Les résultats de Panter et Delabrouille <sup>[Pan02, Del04]</sup> mettent de plus en évidence une déchromisation de l'alliage sous-jacent d'autant plus importante que le taux de chrome dans l'alliage est faible, ce résultat étant cohérent avec la formation d'une couche protectrice riche en chrome résultant d'une oxydation préférentielle de cet élément.

La dépendance de la cinétique d'édification de la couche d'oxyde avec la teneur en chrome de l'alliage peut s'interpréter par une influence de l'activité en chrome de l'alliage sur la cinétique de croissance de la couche riche en chrome ; cette influence conduisant à l'édification d'une couche protectrice plus épaisse sur l'alliage présentant le plus fort taux de chrome. Parallèlement, sur l'alliage présentant le moins fort taux de chrome, la cinétique de croissance de la couche externe est susceptible d'être plus élevée, en raison d'une couche interne moins protectrice.

Pour conclure sur l'influence de la composition de l'alliage vis-à-vis de la cinétique d'oxydation, il est donc nécessaire de différencier couche protectrice et couche externe, comme c'est le cas pour les épaisseurs de couche mesurées par XPS par Machet *et al.* <sup>[Mac04a, Mac04b, Mac04c, Gal06, Mac07]</sup>, ou à partir des résultats de Carrette <sup>[Car02a]</sup> en milieu dynamique non saturée à 325 °C, où la couche externe est quasiment inexistante. Enfin, lorsque ces deux couches ne sont pas différenciées, comme c'est souvent le cas lors des essais réalisés à 360 °C qui viennent d'être présentés, il apparaît hasardeux de comparer leurs résultats avec ceux obtenus à 325 °C, sans tenir compte de l'évolution de la solubilité des oxydes constituant la couche externe avec la température et de l'influence de la saturation du milieu.

### 2.3.5. Influence du taux d'écrouissage

Il a été plusieurs fois établi que les vitesses de corrosion augmentent avec le taux d'écrouissage <sup>[Gui97, Gui98, Gar98, Car02a, Car02c]</sup>. L'étude des cinétiques de relâchement mesurées en continue a également permis de mettre en évidence le rôle néfaste de l'écrouissage superficiel <sup>[Car02a, Car02c, Mol04]</sup>. Ainsi, l'écrouissage des échantillons conduit à l'apparition d'une couche de microstructure perturbée, caractérisée par une faible taille de grains et une forte densité de dislocations. La présence de ces défauts en surface de l'alliage favorise la cinétique de relâchement, l'élimination de cet écrouissage superficiel par un traitement d'électropolissage conduisant à une diminution drastique de la vitesse de ce phénomène.

Carrette <sup>[Car02a]</sup> a étudié par MET l'influence du taux d'écrouissage sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée après 2160 h d'exposition en milieu dynamique non saturé à 325°C. Ses résultats montrent que les épaisseurs de la couche d'oxyde et de la zone déchromée augmentent avec le taux d'écrouissage. Sur l'échantillon électropoli, la couche d'oxyde observée n'est d'ailleurs pas continue et aucune couche déchromée n'est mise en évidence. Ce résultat semble donc montrer qu'une augmentation de l'écrouissage, en



augmentant la densité de courts-circuits de diffusion, favorise la formation d'une couche protectrice riche en chrome.

## 2.4. Bilan

L'étude des résultats issus de la littérature, concernant les cinétiques de corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température permet de dégager quelques tendances générales. Les courbes cinétiques de relâchement et d'oxydation présentent des allures caractéristiques de phénomènes dont la vitesse diminue avec l'augmentation du degré d'avancement. Ces allures sont caractéristiques des phénomènes d'oxydation à haute température conduisant à la formation d'une couche d'oxyde protectrice <sup>[Sar00]</sup>, mais ne correspondent pas au cas du régime pur de diffusion <sup>[Car02a, Mac04a]</sup>, qui conduit à une loi parabolique classique <sup>[Wag33]</sup>. L'allure des courbes cinétiques rend donc compte de la complexité des mécanismes mis en jeu dans ce phénomène de corrosion.

Ainsi, une augmentation de la température conduit globalement à une diminution de la vitesse de relâchement <sup>[Car04]</sup> qui est attribuée à la formation plus rapide, suite à l'activation thermique, d'une couche protectrice plus épaisse, qui joue donc le rôle d'une meilleure barrière de diffusion. Pourtant, l'élévation de température conduit également à une augmentation du coefficient de diffusion des cations qui doivent traverser la couche protectrice pour être relâchés en solution. C'est l'influence simultanée de la température sur ces deux phénomènes qui conduit à la cinétique de relâchement observée. Comprendre l'évolution temporelle de cette cinétique avec la température implique nécessairement de comprendre l'influence spécifique de ce paramètre, à la fois sur les mécanismes de relâchement et d'édification de la couche protectrice.

L'effet accélérateur de l'écrouissage superficiel de l'alliage sous-jacent a été mis en évidence, à la fois sur les cinétiques d'oxydation et de relâchement. Comme cela a été montré <sup>[Car02a]</sup>, cet écrouissage semble conduire à la formation d'une couche protectrice plus épaisse, comme dans le cas d'une augmentation de la température, sans pour autant qu'un effet bénéfique sur le relâchement ne soit mis en évidence. Le cas de moindre relâchement est le cas de l'échantillon électropoli, ne présentant pas de couche de microstructure perturbée, mais pas non plus de couche d'oxyde protectrice. Ce résultat souligne la complexité des phénomènes mis en jeu, puisque l'effet de la température est interprété en considérant une diffusion dans l'oxyde prépondérante alors que l'interprétation de l'effet de l'écrouissage s'appuie nécessairement sur une diffusion dans l'alliage prédominante. Interpréter l'effet de l'écrouissage nécessite donc de comprendre la nature des liens entre cet écrouissage, la diffusion dans l'alliage et la diffusion dans l'oxyde.

S'il paraît naturel que la saturation du milieu conduise à une diminution du relâchement, on peut se poser la question de son influence sur la croissance de la couche d'oxyde. Le paragraphe de 2.3.2 met en évidence certaine contradiction quant à l'influence de ce paramètre <sup>[Car02a, Car03]</sup>. Un premier élément de réponse est apporté une fois encore par Carrette <sup>[Car02a]</sup>, qui montre que l'écrouissage ne semble pas influencer l'épaisseur de la couche d'oxyde en milieu saturé. Ce résultat pose la question de l'influence des phénomènes de précipitation sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, et notamment sur l'édification de la couche externe. C'est là encore l'étude des mécanismes de formation de cette couche qui peut permettre d'apporter des éléments de réponse.

La teneur en hydrogène dissous peut, en fixant le pouvoir oxydant du milieu, être un paramètre prépondérant dans l'étude cinétique de ces phénomènes de corrosion. Toutefois, l'obtention de résultats clairs quant à l'influence de ce paramètre passe nécessairement par l'étude de ces variations sur un domaine n'impliquant pas de changement quant à la stabilité thermodynamique des oxydes.

L'influence du taux de chrome dans l'alliage sur la cinétique de relâchement a été clairement mise en évidence <sup>[Car02a]</sup>. En revanche, son influence sur la cinétique d'oxydation est controversée <sup>[Ang93, Car02a, Mac04a, Pan02, Del04]</sup>. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette contradiction, comme la différenciation ou non, des couches interne et externe, ou la variabilité des techniques expérimentales de mesure utilisées. On peut de plus remarquer que ces contradictions découlent la plupart du temps, de résultats obtenus ponctuellement et non pas d'un suivi, discret ou continu, de l'évolution des courbes cinétiques.

Ces résultats posent donc des questions quant à l'évolution temporelle de l'influence d'un certain nombre de paramètres. En effet beaucoup de résultats décrivent l'influence d'un paramètre pour une durée d'exposition donnée et non pas l'évolution de la vitesse en fonction du temps sous l'influence de ce paramètre. Or, il est possible que la nature de cette influence évolue dans la durée. Pour déterminer si un résultat ponctuel est représentatif de la tendance générale de la cinétique, il est nécessaire de comprendre par quel mécanisme le paramètre étudié influe sur la vitesse instantanée, dans l'objectif, soit de décrire cette influence sur la cinétique quel que soit l'avancement, soit de cibler les conditions expérimentales dans lesquelles l'influence de ce paramètre est susceptible de varier.

Le paragraphe 3 vise donc à compléter cette étude bibliographique, en faisant le point sur les modèles et les études expérimentales des mécanismes de corrosion existants et appliqués au cas des alliages à base nickel exposé en milieu aqueux à haute température.

### **3. Modèles et mécanismes**

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature, dans l'objectif de rendre compte des mécanismes d'édification, soit d'une couche compacte protectrice, soit d'une couche externe et du relâchement associé, soit de la structure duplex dans son ensemble, qui se forme lors de l'exposition d'un alliage passivable en milieu aqueux ou gazeux, à haute température. En comparant la description des mécanismes évoqués dans ces modèles, et les données expérimentales spécifiques à la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, la possibilité de transposer ou non, un certain nombre des concepts développés dans ces travaux de modélisation, sera discuté.

#### **3.1. Modèles développés**

##### **3.1.1. Formation d'une couche compacte protectrice**

La théorie de Wagner <sup>[Wag33]</sup> décrit le cas idéal de la croissance d'une couche d'oxyde compacte et adhérente résultant de l'exposition d'un monocristal de métal à un gaz oxydant.

Cette théorie repose sur un certain nombre d'hypothèses dont la stationnarité du système réactionnel. Elle suppose que la diffusion des ions à travers la couche d'oxyde, due au gradient de concentration existant entre les interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz, est le seul processus limitant, les constantes de vitesse des processus interfaciaux étant infinies. Ce

modèle conduit à une loi cinétique dite parabolique, l'épaisseur de l'oxyde évoluant comme la racine carrée du temps.

Dans la forme initiale de la théorie de Wagner, la notion de défauts ponctuels, qui constituent l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde et sont responsables du mouvement des atomes dans un monocristal, est implicite. L'utilisation de cette dernière notion a permis de compléter la description de Wagner<sup>[Fly72, Krö64, Krö74]</sup> et d'aboutir à la description classique du régime pur de diffusion couramment rencontrée dans la littérature<sup>[Sar00, Hun03, Sou06]</sup>. Les hypothèses de la théorie de Wagner, bien que non entièrement compatibles<sup>[Sar73]</sup>, présentent l'avantage de conduire à une solution analytique qui rend compte de la cinétique de croissance observée dans de nombreux cas d'oxydation de métaux sous gaz à haute température<sup>[Kof87, Gig69a, Gig69b, Rap84, Sar00]</sup>.

Dans son approche, Wagner décrit le flux des espèces diffusantes par la relation de Nernst-Planck, qui implique la validité de la relation de Nernst-Einstein, liant mobilité électrique et coefficient de diffusion chimique. Cette dernière relation n'est valable que pour un champ électrique faible, correspondant à une couche d'oxyde d'épaisseur suffisante (classiquement grande devant la dizaine de nanomètres)<sup>[Atk85]</sup>. Les hypothèses de Wagner ont ainsi été reprises et complétées dans le but de rendre compte de l'influence du terme de migration, en présence d'un champ électrique fort, sur le transport des espèces à travers l'oxyde. Selon les hypothèses faites, quant à la distribution du gradient de potentiel électrique à travers la couche d'oxyde<sup>[Mot40, Cab48, Gri56]</sup>, plusieurs lois cinétiques ont été obtenues. Ainsi, les lois logarithmiques directe<sup>[Mot40]</sup> et inverse<sup>[Cab48]</sup> ont été établies, en fonction de l'intensité du champ ou de la finesse de la couche d'oxyde (variant de moins d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres).

Ce type de description a été adapté avec succès au cas de la passivation électrochimique en milieu aqueux, et permet de rendre compte de la croissance du film passif et de sa dissolution au contact de la solution<sup>[Cha81, Mac90, Mac92]</sup>.

Ces différents modèles, qui fournissent une description détaillée des mécanismes d'édification et des processus limitant la croissance de la couche d'oxyde, ne tiennent en revanche pas compte du rôle des défauts physiques, tels que des pores, joints de grains ou dislocations, qui peuvent jouer le rôle de courts-circuits de diffusion. Or, dans le cas de l'exposition des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, la présence d'une zone écrouie en surface de l'alliage influence clairement les cinétiques de corrosion. Les modèles décrits dans le paragraphe suivant tiennent compte de la présence de défauts bidimensionnels ou tridimensionnels.

### 3.1.2. Formation d'une couche duplex

Les modèles décrivant la formation d'une couche duplex en milieu aqueux à haute température peuvent être scindés en deux familles de mécanismes, selon que le processus limitant considéré est le transport des espèces en phases solide ou liquide.

#### 3.1.2.1. Transport en phase liquide limitant

Dans le cas de l'oxydation en milieu fortement alcalin à haute température (présentant un pH égal à 14 et une température comprise entre 250°C et 400°C), Potter *et al.*<sup>[Pot61]</sup> ont mis en évidence des vitesses de corrosion beaucoup plus importantes que celles qu'un mécanisme

de diffusion en phase solide permettait de prévoir. La caractérisation structurale des oxydes formés a révélé une importante porosité au sein de ce type de couche, qui a conduit aux développements de modèles cinétiques de croissance, basés sur la limitation par transport en phase liquide, à travers les pores <sup>[Eva60, Har65, Cas66]</sup>.

#### 3.1.2.1.1. Modèle de Castle et Masterson <sup>[Cas66]</sup>

Ce modèle suppose la formation d'une couche d'oxyde duplex : une couche interne poreuse formée par accès direct des espèces oxydantes jusqu'à l'interface métal/oxyde, et une couche externe (également poreuse) résultant de la précipitation, à l'interface oxyde/milieu des cations dissous ayant diffusé à travers les pores de la couche interne. La cinétique de croissance de cette dernière est limitée par la diffusion des cations à travers les pores, la moitié des cations participant à son édification et l'autre moitié précipitant en surface pour former la couche externe. Le gradient de concentration dans les pores est linéaire, les concentrations en cations considérés étant égales à la limite de solubilité du cation à l'interface métal/pore et nulle à l'interface pore/milieu. Ce mécanisme conduit donc à une loi cinétique de type parabolique, le processus limitant étant la diffusion des cations dans la phase liquide. Cette description rend bien compte de la relation entre le pH, et donc la limite de solubilité des cations, et les cinétiques de corrosion observées, dans le cas des aciers au carbone, en milieu fortement alcalin.

#### 3.1.2.1.2. Modèle de blocage des pores d'Evans <sup>[Eva60]</sup>

Dans les milieux alcalins plus dilués, la couche interne se formant à la surface des aciers au carbone semble atteindre une épaisseur limite pour une certaine durée d'exposition <sup>[Har65]</sup>. Pour rendre compte de ce phénomène, Evans <sup>[Eva60]</sup> a proposé deux mécanismes dans lesquels les phénomènes de précipitation prennent place à l'intérieur des pores, entraînant leur blocage progressif.

Le premier de ces mécanismes est appelé auto-blocage des pores et traduit le blocage de chaque pore par les phénomènes de précipitation prenant place à l'intérieur de chacun d'entre eux. Dans ce modèle, la vitesse de croissance de la couche interne dépend linéairement du nombre de pores par unité de surface, ce nombre diminuant linéairement avec l'épaisseur de la couche. La loi cinétique ainsi obtenue est de type exponentielle-asymptotique et tend vers une valeur limite de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne.

Le second mécanisme est appelé blocage mutuel des pores et traduit la possibilité d'obstruer plusieurs pores sous l'effet des contraintes de compression résultant de la précipitation de l'oxyde à l'intérieur d'un pore voisin. Dans ce second modèle, la vitesse de croissance de la couche externe est exprimée comme dans le précédent, mais c'est cette fois le logarithme du nombre de pores qui diminue linéairement avec l'épaisseur de la couche. La loi cinétique résultant de l'intégration de l'équation de vitesse est cette fois de type logarithmique directe.

Ces différents modèles permettent de rendre compte des cinétiques de corrosion et de la formation de couches duplex, observées lors de l'exposition d'acier au carbone en milieu aqueux à haute température. Dans le cas de la corrosion uniforme des alliages à base nickel en milieu de type primaire, la présence de pores n'a jamais été mise en évidence au sein de la couche protectrice, notamment lors des différentes observations en coupe transverse par MET <sup>[Car02a, Pan02, Del04]</sup>. Ce type de modèle ne paraît donc pas applicable au cas de ces alliages.

### 3.1.2.2. Transport en phase solide limitant

Robertson a passé en revue les résultats de la littérature concernant les études cinétiques de la corrosion en milieu aqueux à haute température, notamment dans le cas des aciers au carbone et des aciers inoxydables <sup>[Rob89, Rob91]</sup>. Plusieurs résultats expérimentaux l'amènent à reconsidérer le modèle de Castle et Masterson :

- il ne permet pas d'expliquer les similitudes entre les vitesses de corrosion mesurées dans l'eau pure et sous vapeur d'eau, où le transport en solution est impossible,
- la dépendance des constantes paraboliques mesurées avec la température conduit à une énergie d'activation apparente de l'ordre de  $120 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , qui est plus compatible avec un phénomène de diffusion à l'état solide qu'à l'état liquide,
- la porosité mesurée sur les couches d'oxyde se formant sur les aciers au carbone est insuffisante pour décrire les cinétiques de corrosion par un mécanisme de diffusion dans ces pores.

Robertson propose donc de reconsidérer la nature du processus limitant rendant compte de la croissance de la couche interne et conclue à une diffusion à l'état solide limitante, via des courts-circuits de type joints de grains. A partir de données extrapolées de mesures réalisées à plus haute température, le coefficient de diffusion de l'oxygène lui apparaît plusieurs ordres de grandeur plus faible que les constantes paraboliques mesurées. Le modèle proposé par Robertson est présenté sur la figure 1.6. La croissance de la couche interne a lieu à l'interface métal/oxyde. Les molécules d'eau accèdent directement à cette interface via un réseau de nanopores. Une part des cations produits par l'oxydation de l'alliage diffuse aux joints de grains de l'oxyde pour former la couche externe à l'interface oxyde/milieu. C'est la diffusion de ces cations aux joints de grains qui constitue le processus limitant de la cinétique de croissance de la couche protectrice, alors de type parabolique. Le flux de cations à travers les nanopores est supposé suffisamment faible pour qu'ils ne court-circuitent pas leur passage par les joints de grains, le blocage des nanopores proposés par Evans <sup>[Eva60]</sup> est donc considéré comme inexistant en raison de leurs création et annihilation permanentes dues à la relaxation des contraintes de croissance de l'oxyde <sup>[Atk88]</sup>.

L'hypothèse concernant le transport des molécules d'eau à travers la couche interne constitue le point le plus discutable de ce mécanisme. En effet, la description de la diffusion de l'espèce oxydante via des nanopores repose sur des valeurs de coefficient de diffusion de l'oxygène en phase solide extrapolées à partir de mesures réalisées à haute température, ces extrapolations pouvant être entachées d'erreurs importantes. Ainsi, à partir des mêmes données sur la corrosion du stellite 6 (alliage à base de cobalt et de chrome), mais de deux extrapolations différentes du coefficient de diffusion de l'oxygène, Robertson <sup>[Rob91]</sup> et Hocking <sup>[Hoc85]</sup> concluent inversement quant à son mécanisme de diffusion et par suite quant à la nature du processus limitant.

Comme cela a déjà été évoqué au paragraphe précédent, les études par MET des couches d'oxyde se formant sur les alliages à base nickel en milieu de type primaire <sup>[Car02a, Pan02, Del04]</sup> n'ont jamais révélé la présence de pores, même à l'échelle nanométrique. De plus, ce modèle conduit à une cinétique de croissance de la couche protectrice de type parabolique, or ce type de loi ne permet pas d'interpréter les cinétiques de croissance de la couche interne

prises en évidence par Machet <sup>[Mac04a]</sup> ou d'oxydation en milieu dynamique non saturé mesurées par Carrette <sup>[Car02a]</sup>. Dans ces travaux, la diminution de la vitesse d'oxydation avec le degré d'avancement est plus élevée que dans le cas du régime pur de diffusion.

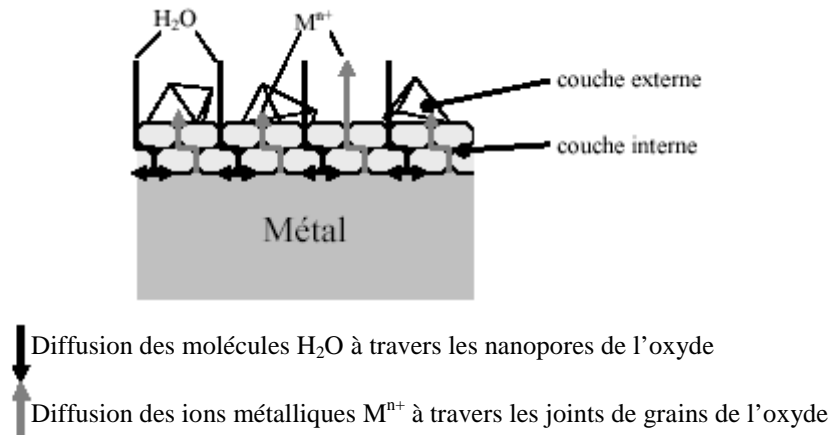


Figure 1.6 : Schématisation des mécanismes décrits dans le modèle de Robertson <sup>[Rob89, Rob91]</sup>.

### 3.1.3. Formation d'une couche externe et relâchement associé

#### 3.1.3.1. Mécanismes d'édification de la couche externe

Plusieurs mécanismes d'édification d'une couche externe discontinue sont recensés dans la littérature, selon que la croissance de cette couche a lieu lors d'une exposition en milieu aqueux ou gazeux, ou aucun transport en solution n'est possible.

##### 3.1.3.1.1. Edification de la couche externe via une diffusion en phase solide

La formation d'une couche externe discontinue peut être décrite par un mécanisme scindé en deux étapes : la germination et la croissance.

Durant l'étape de germination, les cations ayant diffusé à travers la couche interne vont réagir avec le milieu oxydant pour former des germes de couche externe. Cette germination peut être aléatoire ou prendre place sur des sites préférentiels <sup>[Del69]</sup> tels que des défauts métallurgiques (joint de grains, dislocations) ou chimiques (précipités métalliques) <sup>[McI90]</sup>.

La croissance des germes peut résulter soit de la diffusion des cations à travers le réseau cristallin des cristallites de la couche externe, soit de leur diffusion en surface de la couche interne vers les cristallites <sup>[Rhe65]</sup>. La croissance de certains germes aux dépens des autres peut être favorisée par des relations d'épitaxie, cette influence pouvant être de deux natures <sup>[Man87]</sup> :

- soit elles favorisent la croissance par un meilleur accord des deux réseaux cristallins, créant des sites thermodynamiquement plus favorables à cette croissance,

- soit elles favorisent la diffusion dans la cristallite qui constitue un milieu anisotrope, les coefficients de diffusion des cations pouvant donc dépendre de leur direction de propagation dans le réseau.

Ce type de mécanisme permet de rendre compte de la formation des couches externes observées par plusieurs auteurs, sur les alliages à base nickel exposé en milieu de type primaire, et mettant en évidence l'influence des défauts de surface [Gar98, Car02a, Del04] et de l'orientation cristallographique [Gar98]. Il est de plus cohérent avec les résultats obtenus sur ces mêmes alliages, exposés cette fois à la vapeur d'eau sèche [Gar98, Car02a]. On peut toutefois remarquer que ce mécanisme de croissance, basé sur la diffusion des espèces, est thermiquement activé, or Gardey [Gar98] observe des cristallites plus petits et moins nombreux lors de l'exposition des alliages 600 et 690 à la vapeur d'eau à 400 °C qu'en milieu aqueux à 325 °C. Ce mécanisme ne semble donc à lui seul pas suffisant expliquer la formation de la couche externe en milieu aqueux à haute température.

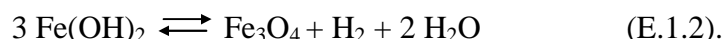
#### 3.1.3.1.2. Mécanisme de dissolution / précipitation dans la couche limite de diffusion

Ce mécanisme est très proche de la croissance de la couche externe en phase solide. Il repose sur une diffusion des cations à travers la couche interne, soit en phase solide [Mc179, Rob91], soit en phase liquide à travers des pores [Tap86, Lis87]. Ces cations issus de la corrosion de l'alliage, précipitent en surface de la couche protectrice en raison d'une saturation locale de la solution dans la double couche électrochimique [Tap86]. Les cations n'ayant pas précipité diffusent vers le volume de la solution. Comme précédemment, les défauts de surface ou les relations d'épitaxie peuvent jouer le rôle de sites préférentiels pour la germination ou la croissance de ces précipités.

Ce phénomène est lui aussi globalement cohérent, si on considère une diffusion en phase solide des cations à travers la couche interne, avec les résultats reportés dans la littérature sur la corrosion des alliages à base nickel en milieu primaire. S'il n'explique pas la similitude entre les résultats obtenus en milieu aqueux et gazeux [Gar98, Car02a], il permet de rendre compte de la présence de la couche externe observée en milieu dynamique non saturé [Car02a]. Toutefois, dans ce mécanisme, les cations édifiant la couche externe proviennent nécessairement de la corrosion de l'alliage, or, plusieurs auteurs [Mac04a, Del04] ont mis en évidence la précipitation d'oxyde de fer et de nickel sur des échantillons de chrome pur exposés en milieu de type primaire.

#### 3.1.3.1.3. Mécanisme de redéposition

Berge [Ber68, Ber72] considère que la croissance des cristallites de magnétite se formant en milieu aqueux à haute température, à la surface des aciers inoxydables, provient de la saturation globale du milieu du à la corrosion de l'autoclave le contenant. Ces cristaux croissent à partir de l'hydroxyde ferreux en solution suivant la réaction de Schikorr :



D'après ce mécanisme, la croissance de la couche externe est gouvernée par la concentration en hydroxyde ferreux en solution, sa morphologie dépendant des propriétés de germination de la surface des éprouvettes.

Ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la présence d'une couche externe en milieu dynamique non saturé <sup>[Car02a]</sup>, mais il semble en revanche cohérent avec les résultats obtenus par Carrette <sup>[Car02a]</sup> en milieu statique saturé, dans lequel les couches d'oxyde formées sur l'alliage 690 ont la même épaisseur équivalente, quel que soit le taux d'écroutissage. Ce mécanisme permet aussi d'expliquer la précipitation d'oxyde de fer et de nickel sur des échantillons de chrome pur en milieu saturé <sup>[Mac04a, Del04]</sup>. Enfin, la croissance des cristaux de ferrite de nickel est compatible avec une réaction du type de celle de Schikorr, puisque, dans les conditions typiques du milieu primaire, les formes aqueuses stables des cations de fer et de nickel sont deux complexes neutres : l'hydroxyde ferreux <sup>[You04]</sup> et l'hydroxyde niqueux <sup>[Bev97a]</sup>.

### **3.1.3.2. Modèle de Lister *et al.*** <sup>[Lis87]</sup>

Le modèle de Lister *et al.* <sup>[Lis87]</sup> décrit le lien entre le flux de diffusion des cations à travers la couche protectrice, qui est proportionnel à sa vitesse de croissance, la formation de la couche externe et la quantité de cations relâchés dans le fluide. Ainsi, la vitesse de relâchement dans le fluide est décrite par la différence entre le flux de cations sortant de la couche protectrice et la vitesse de précipitation de la couche externe, elle-même proportionnelle à la différence entre la concentration à l'interface couche interne / milieu et la limite de solubilité. En référence aux travaux d'Evans <sup>[Eva68]</sup> sur l'influence de la migration sur les cinétiques de croissance des couches d'oxyde, Lister choisit une loi de type cubique pour décrire la croissance de l'oxyde protecteur.

Ce modèle est le premier à proposer un lien cinétique entre le relâchement et l'édification de la couche externe, via la vitesse de précipitation. Le choix de la description de la cinétique de croissance de la couche protectrice par une loi de type cubique, et par suite la description du flux de cations traversant l'oxyde protecteur, est en revanche totalement arbitraire, et ne peut être relié à un mécanisme de croissance, et donc à l'influence des différents paramètres, sur l'édification de la couche protectrice.

## **3.1.4. Formation d'une couche duplex et relâchement associé**

### **3.1.4.1. Modèle de Gardey** <sup>[Gar98]</sup>

Ce modèle a été développé dans l'objectif de rendre compte des spécificités mises en évidence par Gardey <sup>[Gar98]</sup> concernant les courbes cinétiques d'oxydation en milieu de type primaire, des alliages 600 et 690. Il propose un mécanisme en plusieurs étapes.

Initialement, le film d'oxyde natif se transforme en une couche unique, compacte et protectrice, dont la croissance est limitée par un processus de diffusion en phase solide.

Au bout d'un certain temps, la couche d'oxyde unique se scinde en deux parties constituant la couche interne, une couche barrière interfaciale d'épaisseur constante et une couche poreuse. Le processus limitant la croissance de la couche d'oxyde étant la diffusion au sein de la couche barrière, la loi de croissance est linéaire. Ce mécanisme implique également que la seconde partie de la couche interne croisse par un processus de dissolution/précipitation, les cations n'ayant pas contribué à son édification peuvent soit édifier la couche externe, soit être relâchés.



Sous l'effet de la sursaturation en cations, les pores sont colmatés soit par précipitation dans leur volume, soit par la croissance des cristaux de la couche externe, la cinétique de croissance de la couche duplex est alors décrite par une loi de type asymptotique-exponentielle, par analogie avec les travaux d'Evans <sup>[Eva60]</sup>.

La vitesse de relâchement est décrite comme dans le modèle de Lister <sup>[Lis87]</sup>, par la différence entre le flux total de cations traversant la couche d'oxyde et la vitesse de précipitation.

Ce modèle assez complexe est basé sur une interprétation des courbes cinétiques de croissance des couches d'oxyde obtenues en rassemblant des épaisseurs mesurées par XPS et par desquamation. Ces cinétiques ne comportent que peu de points (6 pour des durées allant de 0 à 1200 heures), et la transition entre les deux premiers régimes coïncide avec le changement de technique de mesure. De plus, il ne permet pas de rendre compte de l'influence de l'écrouissage superficiel mis en évidence par plusieurs auteurs <sup>[Gar98, Car02a]</sup>. Enfin, ce modèle évoque encore une fois la présence de pores qui n'ont jamais été mis en évidence par la suite <sup>[Car02a, Pan02, Del04]</sup>, et ne permet pas de distinguer, en termes de composition, les couches interne et externe.

#### **3.1.4.2. Modèles de Carrette *et al.*** <sup>[Car02a, Car02c]</sup>

Ce modèle vise à décrire la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire non saturé en cations métalliques. Il décrit la croissance d'une couche d'oxyde unique et sa dissolution au contact du milieu qui constitue le terme de relâchement. Le modèle suppose que les cinétiques de croissance et de dissolution sont en série. La vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion et la vitesse de dissolution est supposée constante, les courbes cinétiques de relâchement mesurées en continu semblant devenir linéaires au-delà d'une certaine durée <sup>[Car02a]</sup>. L'équation de vitesse proposée est de la forme :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_c}{\xi^n} - k_d \quad (\text{E.1.3}),$$

où  $\xi$  représente l'épaisseur de la couche d'oxyde,  $k_c$  la constante de vitesse de croissance par diffusion de cette couche,  $k_d$  la constante de vitesse de dissolution et  $n$  rend compte du fait que des processus tels que la diffusion via des courts-circuits ou l'influence d'un champ électrique puissent conduire à une augmentation de la vitesse de croissance de la couche.

Selon la valeur de  $n$ , la loi cinétique suivie par la croissance de la couche d'oxyde est assez complexe. Cette loi converge vers une épaisseur limite atteinte lorsque la vitesse d'édification de la couche est égale à sa vitesse de dissolution.

Ce modèle, conduisant à une couche d'oxyde unique, est complété par un second modèle de dissolution sélective, permettant de décrire la formation de la couche duplex et de tenir compte des profils de concentration en chrome, nickel et fer mis en évidence en surface de l'alliage sous-jacent.

L'oxyde interne est modélisé par une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et l'oxyde externe par une couche de  $\text{NiO}$ , le fer étant le seul cation relâché dans le milieu. Les quantités de nickel, chrome et fer oxydées sont fixées par les fractions molaires de nickel, chrome et fer en surface

de l'alliage sous-jacent, considérées comme constantes une fois l'état stationnaire atteint. Le rapport des épaisseurs des couches interne et externe est ainsi constant, cette approche permettant à l'auteur de justifier la possibilité de traiter le problème de la couche duplex par une couche unique comme c'est le cas dans le premier modèle. Par suite, la quantité de fer relâché est proportionnelle à l'épaisseur totale de la couche, et la vitesse de relâchement proportionnelle à la vitesse de croissance de l'oxyde.

Le modèle de croissance de la couche d'oxyde semble bien rendre compte des épaisseurs mesurées par Carrette <sup>[Car02a]</sup> mais n'est valable qu'en milieu dynamique insaturé. Le modèle de dissolution sélective, quant à lui, permet d'expliquer la formation d'une couche duplex, et semble pouvoir rendre compte des cinétiques de relâchement jusqu'à ce que l'épaisseur limite de la couche d'oxyde soit atteinte, au delà, la cinétique de relâchement étant considérée comme linéaire <sup>[Car02a, Car03]</sup>.

Cet ensemble de deux modèles suscite plusieurs remarques. Le choix du paramètre n rendant compte des mécanismes de diffusion au sein de la couche d'oxyde est empirique et ne permet pas traiter l'influence de l'écrouissage superficiel de manière quantitative, ni de comprendre comment il agit sur les mécanismes de croissance ou de relâchement. Le deuxième modèle suppose une dissolution sélective du fer uniquement alors que les limites de solubilités du fer et du nickel sont du même ordre de grandeur en milieu de type primaire <sup>[Gui01]</sup>.

De plus, il semble qu'il soit difficile de relier ces deux modèles. La dissolution sélective du fer ne paraît pas cohérente avec le premier modèle qui considère une dissolution globale de la couche d'oxyde. La vitesse de dissolution déterminée à partir du second modèle dépend du temps et n'est valable que lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est inférieure à l'épaisseur limite. Pourtant, le modèle de croissance de couche d'oxyde jusqu'à cette épaisseur ne tient pas compte de cette loi de vitesse. Il suppose à l'inverse une vitesse de relâchement constante, qui n'est pourtant valable d'après le second modèle, qu'au delà de l'épaisseur limite. Plus généralement, ces deux modèles pris indépendamment ne rendent pas compte du lien que semblent mettre en évidence les cinétiques d'oxydation et de relâchement mesurées par Carrette en milieu dynamique non saturé <sup>[Car02a]</sup>.

Quelques auteurs ont cherché à caractériser les mécanismes de transport mis en jeu lors de la corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température. Les résultats de ces études constituent des éléments de comparaison qui peuvent se révéler discriminants vis-à-vis des différents modèles présentés précédemment.

### 3.2. Etudes expérimentales des mécanismes de transport

Il existe une seule étude spécifique aux mécanismes de transport mis en jeu dans la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, qui a été réalisée par Carrette *et al.* <sup>[Car02a, Car03]</sup>. Toutefois, plusieurs éléments mis en évidence dans d'autres études apportent des informations supplémentaires sur ces mécanismes de transport <sup>[Szk90, Mac04a, Del04]</sup>.

Ainsi, il a été montré qu'au delà de 250 °C, l'oxyde se formant à la surface de l'alliage 600 en milieu aqueux hydrogéné est globalement un semiconducteur de type n <sup>[Szk90]</sup>. Ce résultat semble indiquer que les défauts ponctuels majoritaires au sein de la couche d'oxyde sont soit des interstitiels métalliques, soit en substitution dans le sous-réseau anionique.

Concernant les phénomènes de précipitation, plusieurs travaux [Mac04a, Del04] ont montré que des oxydes ou hydroxydes de fer et de nickel précipitent à la surface d'échantillons de chrome pur exposés en milieu saturé de type primaire. Ce résultat met en évidence une influence de la saturation du milieu sur la croissance de la couche externe. Delabrouille [Del04] a de plus montré par MET-EDS sur coupe transverse que le fer et le nickel diffusent à travers la couche d'oxyde se formant sur le chrome pur.

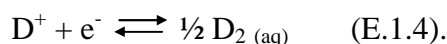
Des travaux originaux ont été menés par Machet *et al.* [Mac04a, Mac04b, Gal06, Mac07] dans l'objectif de caractériser le type de loi rendant le mieux compte des cinétiques de formation de la couche protectrice à la surface des alliages 600 et 690 exposés en milieu de type primaire à 325 °C. La cinétique d'oxydation est mesurée pour des durées d'exposition allant de 0,3 à 10,6 minutes. Cette cinétique est ajustée par une loi parabolique, une loi logarithmique directe et une loi logarithmique inverse. Les ajustements sont ensuite extrapolés sur des durées de plusieurs centaines d'heures et comparés aux courbes cinétiques expérimentales obtenues pour des temps d'exposition s'échelonnant entre 20 et 400 heures. Seul l'ajustement par une loi logarithmique directe est compatible avec les courbes expérimentales obtenues pour ces temps beaucoup plus longs. Les auteurs concluent à une croissance limitée par le transport des électrons à travers la couche par effet tunnel, même si l'épaisseur des couches d'oxyde mesurée (de l'ordre de 30 nm) paraît trop élevée pour que ce type de phénomène ait lieu. De plus, la loi logarithmique directe n'est pas discriminante vis-à-vis du mécanisme en raison du grand nombre de modèles pouvant conduire à ce type de loi [Kof87].

Enfin, Carrette *et al.* [Car02a, Car03] ont réalisé deux expériences, mettant en œuvre soit des traceurs, soit des marqueurs inertes, visant à caractériser les mécanismes de transport impliqués dans la croissance de la couche d'oxyde se formant à la surface de l'alliage 690 exposé en milieu aqueux à 325°C.

### 3.2.1. Expérience des traceurs de Carrette *et al.* [Car02a, Car03]

Un essai de corrosion séquencée a été réalisé sur l'alliage 690 en milieu de type primaire à 325°C en autoclave statique. La première séquence de 144 heures est réalisée en milieu H<sub>2</sub>O et la seconde, de 2016 heures, est réalisée en milieu D<sub>2</sub>O. Les profils élémentaires obtenus sur cet échantillon par analyse SIMS montrent que le deutérium est présent dans toute la couche d'oxyde et semble s'accumuler à l'interface oxyde/alliage, ce qui conduit les auteurs à conclure à une croissance de la couche d'oxyde à cette interface, via la diffusion de l'espèce OH<sup>-</sup> par des courts circuits de type joints de grains [Car02a, Car03].

Les profils élémentaires obtenus mettent toutefois en évidence une couche d'oxyde majoritairement riche en fer et nickel. Or, ce type de couche étant souvent issu de phénomènes de précipitation en milieu saturé [Car02a], et généralement composée de cristallites éparses de ferrite de nickel [Gar98, Pan02, Del04], la question de l'influence de la morphologie de cette couche sur le profil obtenu peut alors être posée. De plus, le suivi du profil de deutérium peut en effet rendre compte de la diffusion de l'espèce OD<sup>-</sup>, mais il peut aussi rendre compte d'une diffusion de l'hydrogène seul, sous la forme de deutons ou de deutérium. En effet, l'insertion de l'oxygène de l'eau deutérée dans le réseau de l'oxyde peut conduire à la libération de deutons en solution, eux même se réduisant en deutérium dissous suivant la réaction :



Les deutons ou le deutérium pouvant alors diffuser à travers la couche d'oxyde pour aller se dissoudre dans l'alliage, comme cela a été mis en évidence dans l'étude des phénomènes de corrosion sous contrainte (CSC) de l'alliage 600 en milieu de type primaire [Foc99]. Les résultats de Carrette [Car02a, Car03] semblent d'ailleurs mettre en évidence la présence de deutérium en surface de l'alliage sous-jacent.

### 3.2.2. Expérience des marqueurs de Carrette *et al.* [Car02a, Car03]

Un essai de corrosion d'une durée de 24 heures a été réalisé en milieu statique de type primaire à 325 °C sur des échantillons d'alliage 690 ayant subi une implantation de  $^{129}\text{Xe}$ . La position des atomes de Xe est repérée avant et après essai par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). Cette expérience met en évidence une croissance anionique de la couche largement majoritaire et une faible croissance cationique.

Un point remarquable de ces résultats n'est pas discuté par les auteurs. La couche d'oxyde formée lors de cet essai après une durée de seulement 24 heures présente une épaisseur du même ordre de grandeur (environ 100 nm) que celles des couches formées après plus de 2000 heures d'essai [Car02a], sur les échantillons n'ayant pas été marqués. L'implantation de xénon peut avoir fortement modifié le taux de défauts superficiel dans la zone d'implantation, ce qui peut expliquer cette augmentation de la vitesse d'oxydation. En revanche, sans savoir par quels mécanismes le taux de défauts en surface de l'alliage influe sur les cinétiques de croissance de ces couches d'oxyde, il est difficile de conclure quant à la possibilité de transposer ou non ces résultats à l'ensemble des phénomènes d'oxydation des alliages à base nickel en milieu de type primaire, quel que soit l'état de surface. Enfin, il convient de mieux appréhender l'origine de la part cationique observée et son lien éventuel avec l'édification de la couche externe.

## 3.3. Bilan

L'étude non exhaustive des différents modèles recensés dans la littérature montre qu'aucun des modèles proposés n'est susceptible de rendre compte de l'influence des différents paramètres et notamment de l'écrouissage superficiel, sur les cinétiques de corrosion et de relâchement. Seul le modèle de Carrette [Car02a, Car02c] semble pouvoir rendre compte *a posteriori* de l'allure des cinétiques d'oxydation, mais il ne peut en aucun cas être considéré comme prédictif. L'établissement d'un modèle prédictif passe nécessairement par une étude approfondie des mécanismes d'édification de l'oxyde et de l'influence des différents paramètres pertinents recensés aux paragraphes 1 et 2 sur ces mécanismes. Cette étude a été entreprise par Carrette [Car02a, Car03], il semble intéressant de l'approfondir en cherchant à distinguer les mécanismes de croissance des couches interne et externe, ainsi que l'influence du taux d'écrouissage superficiel sur ces mécanismes.

## 4. Conclusions et démarche adoptée

L'objet de ce dernier paragraphe est de dresser un bilan de l'état de l'art de la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire et de proposer la démarche qui sera adoptée dans la suite de cette étude.

La couche d'oxyde se formant à la surface des alliages à base nickel exposés en milieu aqueux hydrogéné à haute température peut être décrite par une structure duplex constituée d'une couche externe non protectrice et d'une couche interne protectrice composée d'oxydes

riche en chrome. Ces deux couches peuvent comporter plusieurs sous-couches, dont la morphologie et la composition peuvent être discutées.

Concernant la couche externe, celle-ci semble constituée d'oxyde spinelle de type ferrite de nickel sous la forme *a minima* de cristallites [Gar98, Car02a, Pan02, Del04]. La présence d'hydroxyde de nickel a aussi été largement évoquée [McI79, Gar98, Car02a, Mac04a], même si ce composé ne semble pas être stable thermodynamiquement dans les conditions expérimentales relatives aux milieux de type primaire [Bev97a, Car00].

L'influence de la saturation du milieu sur la formation de cette couche externe [Gar98, Car02a, Mac04a, Del04], ainsi que son existence lors d'essais d'oxydation sous vapeur d'eau sèche [Gar98, Car02a] montrent que son mécanisme de formation semble complexe.

La nature de la couche protectrice n'est pas clairement établie. Celle-ci semble constituée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Mac04a], ou d'un mélange de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et d'un chromite de nickel ou de nickel et de fer [Car02a, Pan02, Del04], la répartition et la morphologie de ces deux oxydes étant décrites différemment selon les auteurs. La présence d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent a aussi été plusieurs fois mise en évidence [Car02a, Pan02, Del04], cette zone étant parfois décrite comme contenue dans une couche de microstructure perturbée, caractérisée par une faible taille de grains et un fort taux d'écrouissage [Car02a, Del04].

Si les liens entre la présence d'une couche déchromée, la formation et la cinétique de croissance d'une couche protectrice riche en chrome et le taux d'écrouissage semblent implicites, il convient de comprendre par quels mécanismes le taux d'écrouissage influe sur la nature et la cinétique de croissance de la couche protectrice.

Enfin un lien entre cinétiques de relâchement et d'oxydation semble être mis en évidence expérimentalement par Carrette *et al.* [Car02a] et évoqué par plusieurs modèles [Lis87, Rob91] sans que les mécanismes reliant ces deux phénomènes n'aient été clairement établis.

Dans ce contexte, notre démarche n'aura pas pour objectif fondamental d'établir une modélisation cinétique conduisant à des lois de vitesse prédictives, mais plutôt de chercher à mieux appréhender les mécanismes régissant le phénomène de corrosion des alliages à base nickel en milieu primaire, afin de comprendre les liens existant entre les paramètres physico-chimiques et les cinétiques d'oxydation ou de relâchement.

Ainsi, la première étape de ces travaux visera à caractériser le plus finement possible la nature et la structure de la couche d'oxyde se formant dans les conditions du milieu primaire sur les alliages à base nickel. Un soin tout particulier sera apporté, dans la mesure du possible, quant à la connaissance et la maîtrise de la physico-chimie du milieu d'essai et de l'état de surface des échantillons.

La seconde étape cherchera à caractériser, au moyen d'expériences spécifiques, les mécanismes de transports au sein de ces couches d'oxyde et l'influence de certains paramètres, soit sur ces mécanismes, soit sur les cinétiques d'oxydation.

Ces résultats conduiront à la proposition d'un mécanisme de corrosion pour les alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, qui, replacé dans le contexte des données de la littérature, devra pouvoir rendre compte des résultats dont font état les études antérieures.

## *Chapitre 2 : Matériaux et méthodes*

Ce chapitre vise à préciser la nature des matériaux étudiés et les conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisés les essais de corrosion. Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les couches d'oxyde formées, en termes de nature et de morphologie, ainsi que pour déterminer leurs cinétiques de croissance, seront également présentées.

L'intérêt industriel de l'étude de la corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température est d'aboutir à une meilleure compréhension des interactions entre le milieu primaire des REP, et les tubes de GV actuellement fabriqués en alliage 690.

Dans ce contexte, les expériences réalisées ont porté en priorité sur cet alliage. La composition du milieu, ainsi que la température d'étude, sont du type de celles préconisées pour le milieu primaire dans les conditions nominales de fonctionnement des REP. Afin d'étudier l'influence de paramètres tels que la teneur en chrome, l'état de surface ou la température sur les mécanismes de formation de la couche d'oxyde, des expériences mettant en jeu des alliages ou des états de surface différents, pour deux températures d'essai, ont ponctuellement été réalisées.

Ainsi, la première partie de ce chapitre présentera en détails les alliages ainsi que les états de surface étudiés dans le cadre de cette étude.

Le second paragraphe décrira les conditions et les dispositifs expérimentaux dans lesquels les essais de corrosion ont été réalisés.

Enfin, les techniques expérimentales retenues pour caractériser les couches d'oxyde et déterminer *ex situ* les cinétiques d'oxydation seront introduites dans la dernière partie de ce chapitre.

## **1. Matériaux étudiés**

Le premier objectif de cette étude est d'obtenir une caractérisation fine de la nature et de la structure de la couche d'oxyde se formant lors de l'exposition d'alliage à base nickel en milieu de type primaire. Comme cela a été mis en évidence dans le premier chapitre, ce type de couche présente une épaisseur évoluant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. La géométrie et l'état de surface des éprouvettes utilisées doivent donc permettre la mise en oeuvre de techniques d'analyses de surface ou haute résolution dans les meilleures conditions d'observation possibles. Dans leur très grande majorité, les essais de corrosion ont donc été réalisés à partir d'éprouvettes sous forme de plaquettes polies. Un essai a toutefois été réalisé sur une éprouvette tubulaire issue d'un tube de générateur de vapeur dans l'objectif d'étudier l'influence de l'état de surface industriel.

### **1.1. Compositions chimiques**

#### **1.1.1. Eprouvettes sous forme de plaquettes**

Trois alliages, fournis par la société Imphy, dont la composition figure dans le tableau 2.1, ont été étudiés sous forme de plaquette.

L'alliage 690 est celui utilisé actuellement pour la fabrication des tubes de générateurs de vapeur. Il contient environ 30 % en masse de chrome et est quasiment insensible à la CSC en milieu de type primaire.

L'alliage 600 a été utilisé jusqu'en 1990 et équipe encore beaucoup de réacteurs en service. Sa sensibilité au phénomène de CSC a été la cause de son remplacement. Si les fractions massiques de fer, constituant les alliages 690 et 600, sont du même ordre de grandeur, ce dernier ne contient qu'environ 16 % de chrome en masse.

L'étude de ces deux alliages apporte ainsi des éléments de réponse quant à l'influence du taux de chrome sur la nature des couches d'oxyde et sur les cinétiques d'oxydation.

L'alliage Ni-30Cr est un alliage modèle contenant la même fraction massique de chrome que l'alliage 690, mais quasiment pas de fer, ce qui permet d'étudier l'influence de cet élément sur la nature des couches formées et notamment sur l'édification de la couche externe.

Ces trois alliages sont des solutions solides austénitiques. Le paramètre de maille de leur structure cubique à face centrée (cfc), dans laquelle les positions des atomes de fer, de nickel et de chrome sont indifférenciées, est d'environ 0,35 nm.

Alliages	Teneurs des différents éléments d'alliage en pourcentage massique											
	Ni	Cr	Fe	C	Co	Mn	Al	Ti	Cu	Si	S	P
600	72,8	15,8	9,6	0,06	0,01	0,82	-	0,196	0,01	0,31	<0,001	0,008
690	59,31	29,20	9,94	0,018	0,014	0,31	0,13	0,27	<0,002	0,27	<0,0005	0,007
Ni-30Cr	69,15	30,35	0,25	0,002	-	0,02	0,06	0,04	-	0,1	0,0009	-

Tableau 2.1 : Composition, en pourcentage massique, des alliages 600 (coulée WL 344), 690 (coulée RD 386) et Ni-30Cr étudiés sous forme de plaquettes.

### 1.1.2. Eprouvettes tubulaires

La composition du tube de générateur de vapeur utilisé pour réaliser les éprouvettes cylindriques en alliage 690 figure dans le tableau 2.2. Cette composition est très proche de celle de l'alliage 690 utilisé pour réaliser les plaquettes. En revanche, comme cela sera détaillé au paragraphe 1.2 de ce chapitre, les états de surface des plaquette et des tubes sont très différents, l'étude de ces deux états permettant de mieux comprendre comment ce paramètre peut influencer la morphologie de la couche d'oxyde.

Alliage	Teneurs des différents éléments d'alliage en pourcentage massique											
	Ni	Cr	Fe	C	Co	Mn	Al	Ti	Cu	Si	S	P
690	59,70	28,50	10,7	0,025	0,016	0,33	0,16	0,27	0,005	0,30	0,005	0,009

Tableau 2.2 : Composition, en pourcentage massique, de l'alliage 690 (coulée WF 771) fourni par la société Imphy, étudié sous forme d'éprouvettes tubulaires, mises en forme par la société Valinox Nucléaire.



## 1.2. Mise en forme, états de surface et microstructures

### 1.2.1. Eprouvettes sous formes de plaquettes polies

#### 1.2.1.1. Mise en forme

Les plaquettes étudiées sont découpées dans la masse de plaques ou de barres d'alliage 600, 690 et Ni-30Cr. Leurs dimensions sont  $30 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ .

Les faces et les tranches de ces éprouvettes sont polies jusqu'au grade 1200 sur papier abrasif en SiC. Les faces des plaquettes sont ensuite polies à l'aide de solutions de diamants dispersés d'une granulométrie de  $3 \text{ }\mu\text{m}$ , puis de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Ces éprouvettes subissent ensuite un polissage de finition à l'OPA<sup>1</sup> permettant d'obtenir un aspect miroir, caractéristique d'une très faible rugosité. A l'issue de ces étapes de polissage, les échantillons sont nettoyés au bain à ultrasons dans un mélange ternaire de solvant 30 (commercialisé par la société VWR), d'acétone et d'éthanol, puis rincés à l'éthanol et séchés à l'air comprimé.

Dans l'objectif double d'étudier l'influence du taux d'écrouissage de surface sur la morphologie des couches d'oxyde formées et sur leurs cinétique de croissance, tout en conservant un état de surface poli miroir favorable à l'utilisation de techniques d'analyses de surface ou d'observation haute résolution, des éprouvettes d'alliages 690 ont subi un traitement d'implantation d'atome de xénon. Ce traitement d'implantation a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Poitiers. Les plaquettes ont été exposées à un faisceau d'ions  $\text{Xe}^{3+}$  d'une énergie de 180 keV. Le nombre d'ions ainsi implantés est de l'ordre de  $20 \times 10^{15}$  atomes par  $\text{cm}^2$  et la profondeur d'alliage affectée est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Ce traitement permet donc d'obtenir des plaquettes polies et implantées présentant un taux de défauts de surface supérieur aux plaquettes simplement polies. Ces défauts de surface simulent ainsi un écrouissage superficiel plus important.

#### 1.2.1.2. Microstructures et états de surface

Des examens métallographiques ont permis d'étudier la microstructure des échantillons d'alliage 600, 690 et Ni-30Cr. Ces microstructures sont révélées par une attaque électrolytique réalisée dans une solution aqueuse à 10 % d'acide orthophosphorique pendant une durée de 45 secondes et sous une tension de 3 V. Les observations ont ensuite été réalisées au MEB et sont présentées sur la figure 2.1, l'appareil utilisé étant présenté au paragraphe 3.1 de ce chapitre.

Les figures 2.1 (a) et (c) ont permis de déterminer la taille de grains dans les alliages 600 et 690, qui est de l'ordre de 20 à 30  $\mu\text{m}$  et ne varie pas de manière significative entre la surface et le cœur des éprouvettes. La figure 2.1 (b), présentant une observation réalisée en électrons rétrodiffusés, met en évidence la présence de précipités intragranulaires dans l'alliage 690, composés d'éléments plus légers que ceux constituant la matrice, et dont la taille peut atteindre plusieurs  $\mu\text{m}$ . Ces précipités sont aussi présents sur l'alliage 600 et leurs analyses par EDS révèlent qu'il s'agit de carbonitrides de titane, qui ont déjà été mis en évidence lors d'études antérieures<sup>[Car02a]</sup>. Sur la figure 2.1 (c), l'attaque des joints de grains de

---

<sup>1</sup> L'OPA est un gel d'alumine d'une granulométrie de 100 nm commercialisée par la société Struers.

l'alliage 600 est caractéristique de la dissolution préférentielle de précipités intergranulaires de carbures de chrome de type  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [Agu07] qui sont présents en quantités significatives dans cet alliage. La figure 2.1 (d) montre que la taille de grains est beaucoup plus élevée dans l'alliage Ni-30Cr que dans les alliages 600 et 690, ce qui peut être attribué au fait que cet alliage est issu d'une coulée spécialement réalisée pour cette étude par la société Imphy et qui n'a subi aucun traitement thermomécanique. La taille de grains évaluée à l'aide d'observations réalisées en microscopie optique est de quelques centaines de micromètres.

Un exemple d'observation par MET de coupe transverse de ces éprouvettes est présenté sur la figure 2.2. Ces observations ont révélé la présence d'un réseau relativement dense de dislocations, s'étendant sur une profondeur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres en surface de l'alliage. Cet écrouissage superficiel résulte des contraintes subies par les plaquettes durant leur découpe et leur polissage. Il peut donc être considéré comme équivalent quel que soit la nature de l'alliage. En revanche, la figure 2.2 ne met pas en évidence de couche finement recristallisée en surface de l'alliage, comme cela avait été observé par Carrette [Car02a] et Delabrouille [Del04] à la surface de leurs éprouvettes.

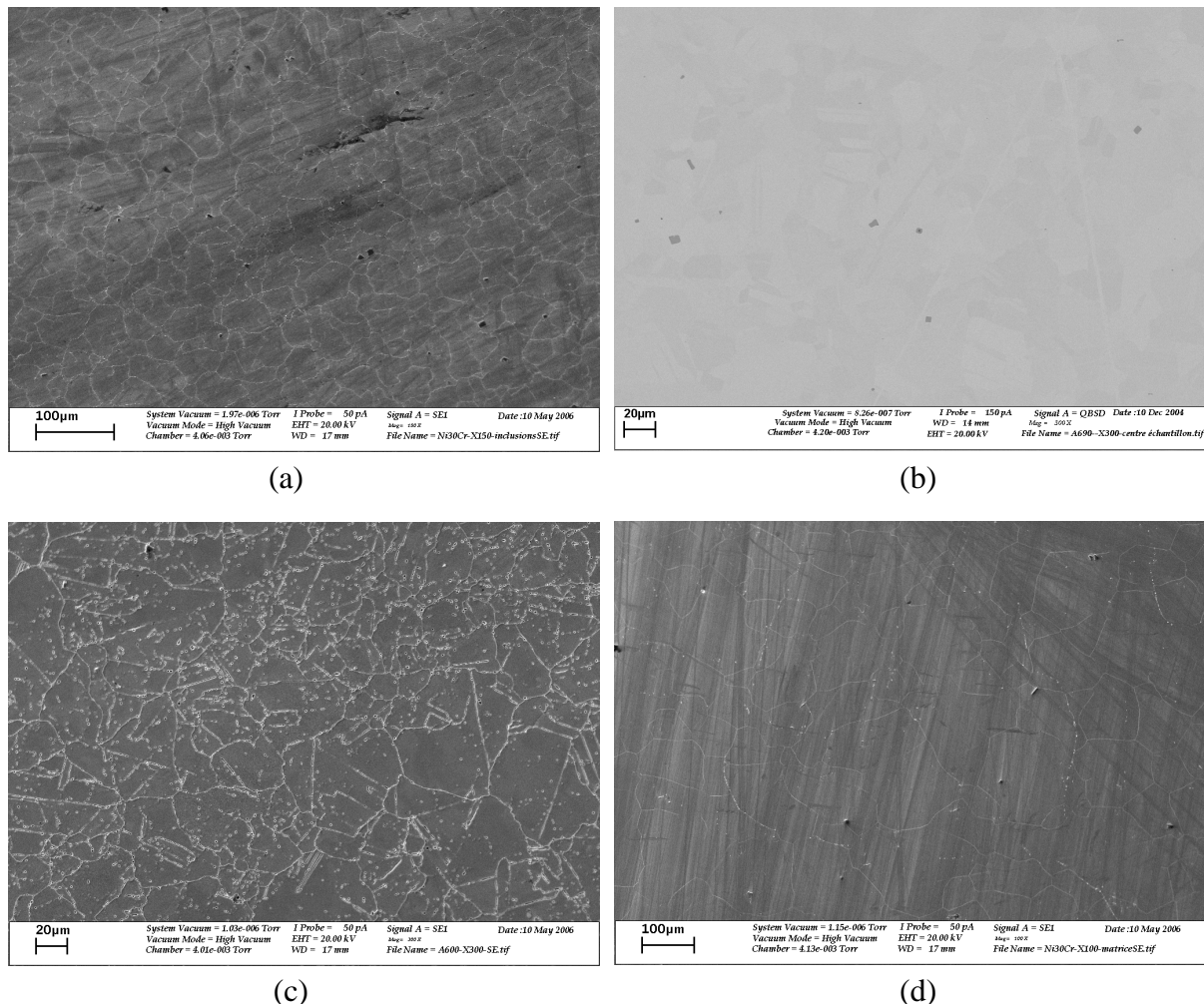


Figure 2.1 : Observations par MEB, en électrons secondaires ((a), (c), (d)) et en électrons rétrodiffusés (b), de la microstructure des plaquettes, en alliage 690 (a) et (b), en alliage 600 (c) et en alliage Ni-30Cr (d).

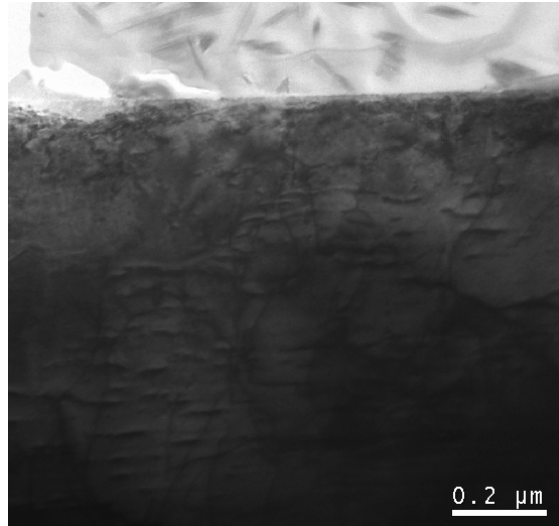


Figure 2.2 : Observation en coupe transverse par MET de la surface d'une plaquette en alliage 690, mettant en évidence un réseau de dislocations au voisinage de la surface.

Comme le montre la figure 2.3, la microstructure de l'alliage 690 n'est pas modifiée par l'implantation de Xe. Seul le taux de défauts de surface est susceptible de varier, comme par exemple, par une densification du réseau de dislocations.

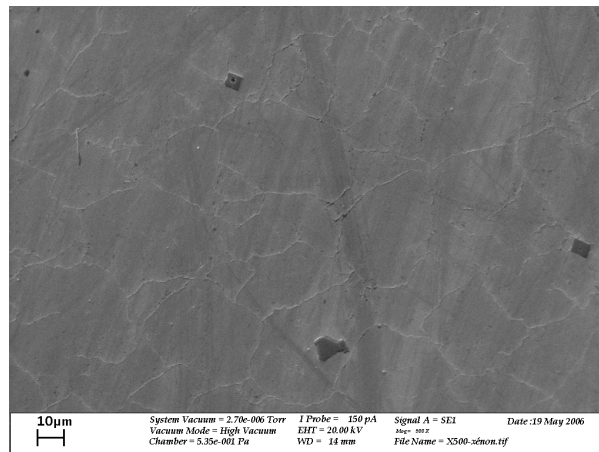


Figure 2.3 : Observations par MEB de la microstructure des plaquettes en alliage 690 après implantation de Xe.

Il peut également être précisé que la nature du film d'oxyde natif se formant à la surface de ces trois alliages a été étudiée par XPS, les spectres obtenus, sur un échantillon d'alliage 690, étant présentés en annexe 2. Il semble, à la lueur de ces résultats, que cet oxyde natif soit constitué d'un mélange de d'oxyde de chrome et d'hydroxyde de nickel partiellement hydraté.

## 1.2.2. Eprouvettes tubulaires

### 1.2.2.1. Mise en forme

Le procédé de mise en forme des tubes de générateur de vapeur a été décrit en détails par Raquet *et al.* <sup>[Raq02]</sup>. Il est toutefois important de souligner qu'après leur mise en forme, les

tubes de générateur de vapeur subissent un dressage pour satisfaire aux critères de linéarité nécessaires à l'assemblage des faisceaux tubulaires dans les générateurs de vapeur. Un polissage de la peau externe du tube à la bande abrasive et un sablage de sa peau interne par des particules de corindon de 120  $\mu\text{m}$  sous une pression de 5 bar sont également réalisés. Enfin, un traitement thermique complémentaire est réalisé à 715°C sous vide pendant une durée de 5 heures dans l'objectif de diminuer les contraintes résiduelles induites par la fabrication des tubes.

#### 1.2.2.2. Microstructures et états de surfaces

La taille de grains à cœur des tubes en alliage 690 est de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . Elle a été estimée à partir d'une coupe transverse de tube observée au MEB-FEG (l'appareil utilisé est présenté au paragraphe 3.1. de ce chapitre) qui est présentée sur la figure 2.4. La figure 2.5 (a) met en évidence une diminution continue de la taille de grains du tube depuis le cœur jusqu'à la surface. En peau externe du tube, sur une profondeur d'alliage de l'ordre du micron, une zone finement cristallisée (figure 2.5 (b)), dans laquelle la taille des grains d'alliage est inférieure à la centaine de nanomètres, est mise en évidence.

Cette zone semble correspondre à la zone de microstructure perturbée mise en évidence par plusieurs auteurs <sup>[Car02a, Del04]</sup> et caractérisée par une faible taille de grains et une forte densité de dislocations. L'utilisation du MEB-FEG ne permet pas de mettre en évidence le réseau des dislocations, mais on peut supposer que cette zone est fortement écrouie en raison des traitements de dressage et de polissage, à la bande abrasive ou par sablage au corindon.

L'apparition de cette couche d'alliage finement cristallisée peut être expliquée par la réalisation du traitement thermique complémentaire à 715°C. En effet, ce traitement thermique, qui vise à diminuer le taux de contraintes résiduelles, est réalisé sur des tubes dont la surface est fortement écrouie en raison des contraintes subies durant les dernières étapes de mise en forme. Durant le maintien en température, les dislocations sont susceptibles de migrer pour former des cellules de recristallisation, pouvant conduire à l'apparition de cette zone à petits grains au voisinage de la surface.

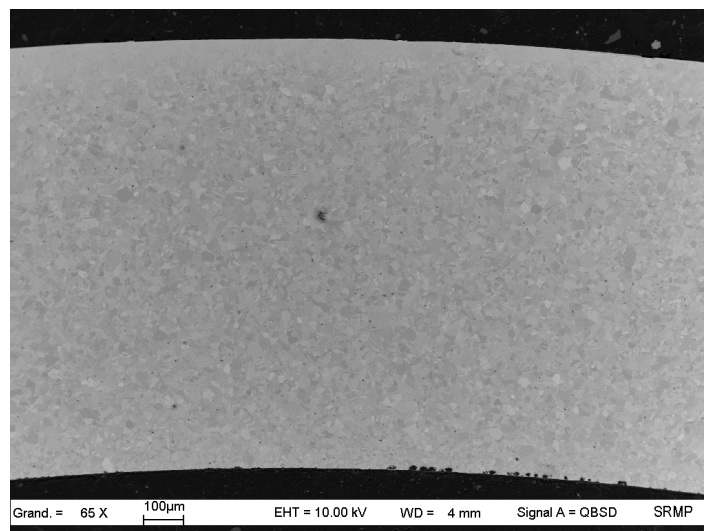


Figure 2.4 : Observations par MEB-FEG sur coupe transverse de la microstructure d'une éprouvette tubulaire prélevée dans un tube de générateur de vapeur en alliage 690.

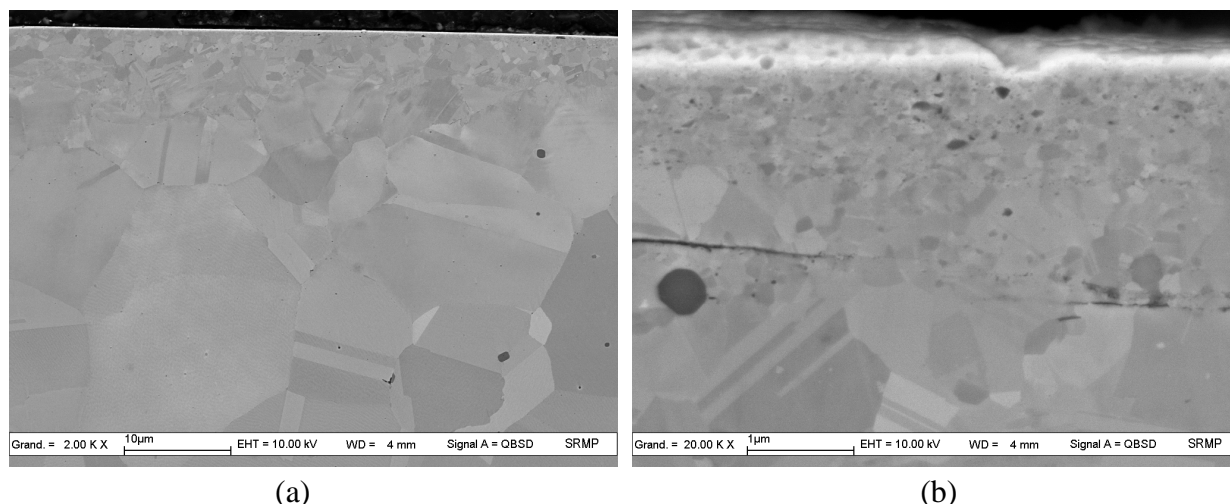


Figure 2.5 : Observations par MEB-FEG sur coupe transverse de la microstructure d'une éprouvette tubulaire prélevée dans un tube de générateur de vapeur en alliage 690, mettant en évidence (a) une diminution de la taille de grains depuis le cœur vers la surface du tube et (b) une zone finement recristallisée en extrême surface.

Ce premier paragraphe a permis de mettre en évidence les caractéristiques microstructurales des matériaux étudiés dans le cadre de ces travaux. Si les échantillons sous la forme de plaquettes ne présentent pas de couche de surface finement cristallisée, ils présentent en revanche un écrouissage superficiel résultant de leur procédé de mise en forme. Une implantation d'ions  $\text{Xe}^{3+}$  est également susceptible de conduire à une augmentation de ce taux d'écrouissage superficiel, ou de la densité de défauts en surface de l'alliage. L'intérêt principal de ces plaquettes est de pouvoir obtenir à partir d'un protocole de polissage simple, à la fois une faible rugosité et une bonne reproductibilité de l'état de surface. Les échantillons tubulaires présentent en revanche une couche dite de microstructure perturbée, dont les caractéristiques ont déjà été décrites dans des travaux antérieurs [Car02a, Del04].

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description des essais de corrosion réalisés sur ces échantillons.

## 2. Essais de corrosion

Il a été mis en évidence dans le premier chapitre que la saturation du milieu avait une influence significative sur la morphologie de la couche externe [Car02a]. Ainsi, en milieu saturé, les cristallites composant la couche externe sont en général plus grosses et leur nombre par unité de surface augmente de manière significative. En revanche, en milieu dynamique non saturé, ces cristallites sont beaucoup plus rares. Dans l'objectif d'étudier la nature ainsi que la cinétique et les mécanismes de croissance de la couche protectrice, il est donc important de limiter au maximum les phénomènes de précipitation contribuant à l'édification de la couche externe. La quantité d'oxyde relative à cette couche doit rester suffisamment faible pour ne pas influencer de manière significative les résultats obtenus sur la composition de la couche protectrice ou sur son épaisseur.

La composition chimique du milieu étant fixée par les conditions nominales de fonctionnement du milieu primaire des REP, le choix des dispositifs expérimentaux et des conditions d'essai présentés dans ce paragraphe, a été dicté par cette problématique de précipitation.

## 2.1. Composition chimique du milieu d'étude

La composition de la solution utilisée dans le cadre de ces travaux est la suivante (le solvant étant de l'eau désaérée et permutée d'une résistivité de 18,2 M $\Omega$ ) :

- 1000 ppm de bore sous la forme d'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>),
- 2 ppm de lithium sous la forme de lithine (LiOH),
- $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> d'hydrogène dissous à 325 °C, correspondant à une pression partielle d'équilibre de  $(0,29 \pm 0,02)$  bar.

Dans ces conditions et à une température de 325 °C, le pH calculé de la solution est de 7,2 <sup>[You98]</sup>. Dans le cadre des essais de corrosion séquentielle qui seront présentés au paragraphe 2.2 du chapitre 4, l'eau utilisée dans la composition du milieu d'essai a été remplacée par un mélange composé à 80 % de H<sub>2</sub><sup>16</sup>O et à 20 % de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, cette dernière étant fournie par la société Euriso-top.

## 2.2. Boucle à recirculation

La totalité des essais de corrosion mis en oeuvre dans la boucle à recirculation a été réalisée à une température de 325 °C et sous une pression de 155 bar.

Le schéma fonctionnel de la boucle à recirculation est présenté sur la figure 2.6, sur laquelle sont numérotés les différents éléments décrits ci-après. Ce dispositif peut être décomposé en trois parties :

- une partie basse pression et basse température,
- une partie haute pression et basse température,
- une partie haute pression et haute température.

Les parties haute et basse pression sont séparées par deux éléments de la boucle :

- une pompe qui permet de faire circuler le milieu d'essai (6) en imposant un débit de 17 L.h<sup>-1</sup>,
- un déverseur (3) qui limite le débit du fluide en aval et permet donc d'imposer une pression donnée dans la partie de la boucle comprise entre la pompe et ce dernier.

La partie haute pression comprend une zone de haute température, composée notamment des éléments suivants :

- un autoclave (5) de 4 L en acier inoxydable 304 L contenant les échantillons, isolés du porte échantillon et de l'autoclave par des vis et des plaquettes en zirconium oxydé afin d'éviter tous couplages galvaniques,
- des sondes à hydrogène (7) constituées d'un fritté Pd-Ag, permettant de mesurer la pression partielle de ce gaz en équilibre avec le milieu d'essai en température.



La partie haute pression et basse température est située entre le réfrigérant (4) et le déverseur (3). Le milieu liquide entre dans le réfrigérant à la température d'essai (325°C) et sort de celui-ci à une température d'environ 25°C.

La partie basse pression se trouve quant à elle en aval du déverseur (3) et s'étend jusqu'à l'entrée de la pompe (6). Elle est constituée en particulier :

- d'un pot contenant 8 L de résines échangeuses d'ions (2) en équilibre avec les teneurs en bore et lithium du milieu, permettant d'éliminer les cations métalliques en solution<sup>2</sup>,
- d'un réservoir (1) contenant 13 L de milieu d'essai liquide sur lequel est imposée la surpression d'hydrogène ( $2,4 \pm 0,1$ ).

Ce dispositif permet d'obtenir des transitoires de mise en température et refroidissement de l'ordre de 90 minutes chacun. La durée des essais réalisés doit donc être suffisamment grande pour que l'influence de ces transitoires puisse être considérée comme négligeable. Le tableau 2.3 résume la durée des essais réalisés, la nature des matériaux exposés, le type d'éprouvettes utilisées, les conditions de température et de pression ainsi que le dispositif d'essai utilisé.

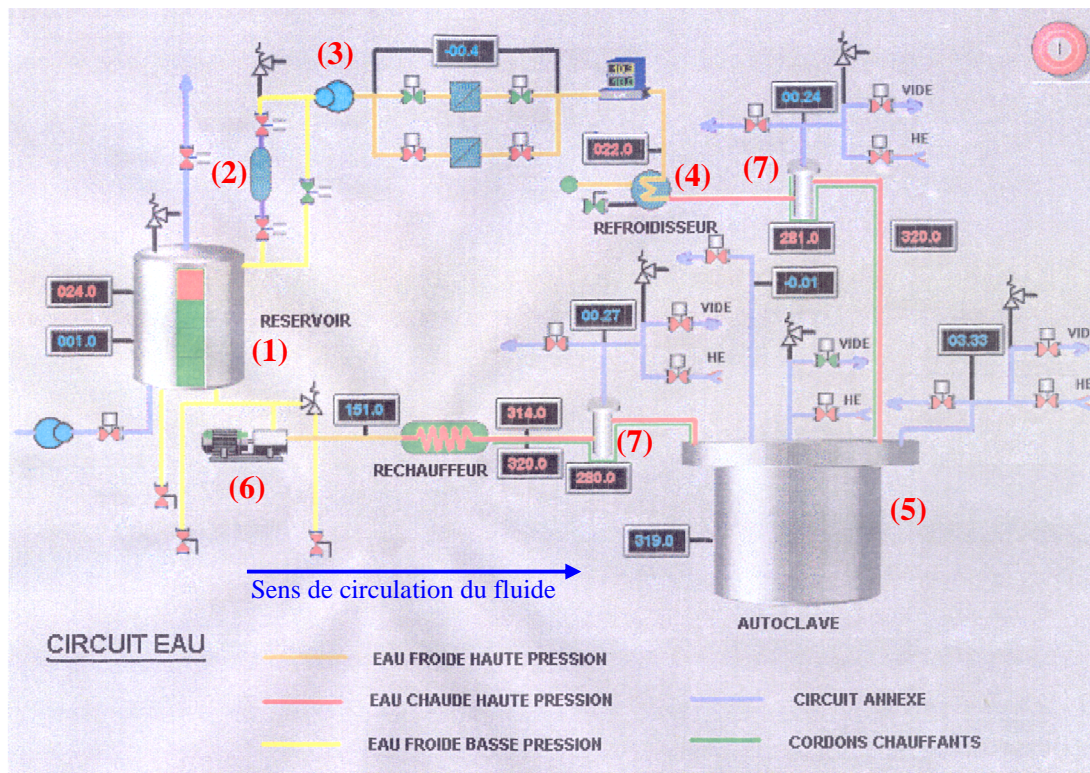


Figure 2.6 : Schéma fonctionnel de la boucle à recirculation dont les principaux éléments sont repérés par des numéros : (1) réservoir, (2) résines échangeuses d'ions, (3) déverseur, (4) réfrigérant, (5) autoclave, (6) pompe et (7) sondes à hydrogène.

<sup>2</sup> Il est à noter que le rendement des résines échangeuses d'ions dépend de la température du fluide en circulation. Si la majorité des essais ont été réalisés en conditions optimales de fonctionnement de ces résines, deux essais ont toutefois été réalisés en conditions de fonctionnement dégradées, dans l'objectif d'étudier l'influence de ce paramètre sur la morphologie des couches d'oxyde formées.

### 2.3. Autoclave en alliage de titane

Les essais de corrosion séquencée qui seront présentés au paragraphe 2.2 du chapitre 4, dont l'objectif est d'étudier la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde protectrice à l'aide d'un traceur, l'isotope de masse 18 de l'oxygène, sont réalisés en deux étapes. Une de ces séquences est réalisée à partir d'un milieu d'essai dont le solvant est un mélange composé à 80 % de  $H_2^{16}O$  et à 20 % de  $H_2^{18}O$ .

Le choix de ce mélange à 20 % a été dicté par le prix très élevée de  $H_2^{18}O$ , et même à cette teneur, il est financièrement impossible de réaliser un essai dans la boucle à recirculation dont le volume total est de l'ordre de 20 L. Le dispositif expérimental retenu pour cette séquence est donc un autoclave d'une contenance de 0,7 L, la masse d'eau utilisée dans le cadre de ces essais étant de 200 g. Cette faible contenance et l'absence de résines échangeuse d'ions peuvent conduire à des concentrations en cations dissous élevées et par suite à la précipitation d'une couche externe non négligeable. Afin de limiter au maximum ces phénomènes de précipitation, l'autoclave utilisé est en alliage de titane (TA6V), la corrosion de matériau n'entraînant pas le relâchement de cations métalliques.

Ce dispositif est équipé d'une sonde Pd-Ag permettant de mesurer la pression partielle d'hydrogène en équilibre avec le milieu liquide, afin de reproduire à l'identique les conditions physico-chimiques régnant dans la boucle de corrosion dans laquelle est réalisée l'autre séquence. Dans cette optique, la température d'essai est de 325 °C, la pression totale dans l'autoclave étant fixée par l'équilibre liquide/vapeur de l'eau à cette température, soit environ 121 bar.

Dans ce dispositif, les transitoires de mise en température et refroidissement sont de l'ordre de 2 heures chacun. L'ensemble des essais réalisés dans l'autoclave en alliage de titane figure dans le tableau 2.3.

durées en heures	solvants	dispositifs d'essai	températures et pressions	alliages	types d'éprouvette
24	H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	boucle à recirculation	325 °C 155 bar	600 690 Ni-30Cr	plaquettes polies miroir
48					
66					
112					
164 <sup>3</sup>					
406					
858 <sup>3</sup>					
88					
190					
304				690	plaquettes polies miroir, plaquettes polies miroir et implantation de Xe tubulaires
46	80 % H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O, 20 % H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	autoclave en TA6V	325 °C 121 bar		plaquettes polies miroir
144					

Tableau 2.3 : Récapitulatif de l'ensemble des essais de corrosion réalisés.

<sup>3</sup> Ces deux essais ont été réalisés en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.



Après avoir dressé le bilan des essais de corrosion qui ont été réalisés dans le cadre de ces travaux, les techniques de caractérisation, mises en œuvre pour étudier les couches d'oxyde formées, sont présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

### **3. Techniques de caractérisation**

Les techniques de caractérisation présentées dans ce paragraphe seront plus ou moins détaillées selon qu'il s'agit de méthodes très classiques ou un peu moins courantes, dans l'étude des phénomènes de corrosion. L'intérêt de l'utilisation de chacune de ces techniques dans le cadre de ces travaux sera précisé.

#### **3.1. Techniques de microscopie électronique**

##### **3.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Deux MEB ont été utilisés dans le cadre de cette étude, un appareil de type LEO 1450VP, équipé d'un système d'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et un appareil de type Karl Zeiss 1525 équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Ces deux appareils ont permis, d'une part, d'étudier la microstructure des alliages avant essai de corrosion, et d'autre part d'observer la surface des éprouvettes après essai de corrosion et notamment la morphologie et la répartition surfacique de la couche externe. Le système d'analyse par EDS a été utilisé avec un courant de faisceau de 150 pA et une tension d'accélération de 20 keV. Dans ces conditions, le volume de la poire d'interaction du faisceau d'électron avec l'échantillon est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Seuls les précipités dans l'alliage ou les cristallites de la couche externe dont la taille caractéristique dépasse  $1 \mu\text{m}$  ont été analysés avec cette technique.

##### **3.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)**

Le MET utilisé dans cette étude est un appareil de type Tecnai F20 ST (200kV), équipé d'un canon à émission de champ et appartenant au centre des matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP). Il a été utilisé pour caractériser finement, en coupe transverse, les couches d'oxyde formées durant les essais de corrosion.

###### **3.1.2.1. Préparation des lames minces en coupe transverse**

Deux tranches d'environ 2,5 mm d'épaisseur sont découpées dans un échantillon oxydé. Ces deux barres sont alors collées face oxydée contre face oxydée à l'aide d'une résine époxy, et découpées à nouveau pour former un sandwich de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 1 mm de large (figure 2.7 (a)). Cet échantillon est alors poli à l'aide d'un tripode jusqu'à atteindre une épaisseur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Il est ensuite monté sur une grille de cuivre et aminci jusqu'à une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à l'aide d'un dispositif d'amincissement ionique (PIPS) pulvérisant sur la surface des ions argon d'une énergie de 4 puis 2 keV, sous un angle d'incidence de 7 puis 4 °. La diminution de la tension d'accélération et de l'angle d'incidence a pour objectif de minimiser les dommages causés par le bombardement ionique. La couche d'oxyde peut alors être observée de part et d'autre du trou résultant de l'amincissement ionique (figure 2.7 (b)).

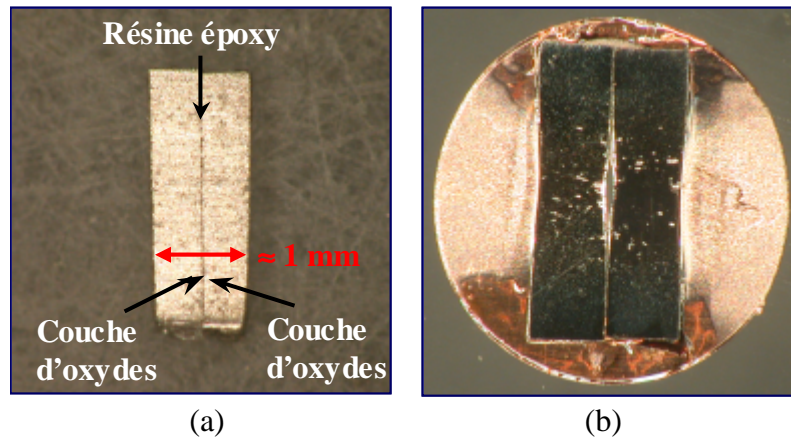


Figure 2.7 : Observation au microscope optique de deux étapes de la fabrication des lames minces destinées aux observations par MET des couches d'oxyde en section transverse, (a) structure sandwich initiale et (b) lame mince après amincissement ionique, d'après Sennour *et al.* [Sen07].

### 3.1.2.2. Imagerie et analyses

Le MET utilisé pour étudier les couches d'oxyde en section transverse est équipé de plusieurs systèmes d'analyse. En imagerie classique, il permet d'étudier assez finement la morphologie et la microstructure de la couche d'oxyde ou de l'alliage. Il peut aussi fonctionner en mode balayage (STEM). Dans cette configuration, le faisceau d'électron incident est focalisé et balaie l'échantillon point par point, le signal transmis en chaque point étant enregistré. La taille de sonde atteinte en mode STEM est de l'ordre de 1 à 2 nm et la résolution spatiale maximale atteinte en imagerie haute résolution est de 0,16 nm.

Le mode STEM couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) permet de réaliser des profils de composition à travers la couche d'oxyde et l'alliage sous-jacent le long d'une ligne prédéfinie. Cette technique permet donc de mettre localement en évidence des variations de composition chimique pouvant par exemple correspondre à la présence de différents oxydes ou d'une zone déchromée.

Le mode STEM peut aussi être couplé à un détecteur de type HAADF (High Angle Annular Dark-Field), qui collecte les électrons diffractés à grand angle ( $> 40$  mrad). L'intensité de ce signal présente l'avantage d'être sensible au numéro atomique  $Z$  des éléments de l'échantillon avec lesquels ont interagi les électrons. Ce détecteur permet donc d'obtenir des images en contraste chimique qui complètent les résultats obtenus à partir de profils réalisés par STEM-EDX, et permettent de mesurer l'épaisseur des couches.

Cet appareil permet de plus de réaliser des images en haute résolution (HRTEM) qui sont enregistrées à l'aide d'une caméra à détecteur à couplage de charge (CCD). Ces images permettent d'étudier de manière très fine la morphologie et la microstructure de la couche d'oxyde. La transformée de Fourier de ce type d'image permet d'accéder à la structure cristallographique des oxydes présents et aux relations d'épitaxie s'il y a lieu.

Toutes les analyses par MET réalisées dans le cadre de ces travaux ont été conduites par M. Sennour (ENSMP).

## 3.2. Techniques de spectroscopie induites par photons

### 3.2.1. Techniques photoélectrochimiques

Les techniques photoélectrochimiques sont basées sur les propriétés optoélectroniques des interfaces semiconducteur / électrolyte sous lumière. Lors de l'illumination d'un semiconducteur (SC) par un rayonnement incident d'énergie au moins égale à sa largeur de bande interdite (ou gap), des paires électrons-trous sont photogénérées au sein du SC. L'application d'un potentiel adapté aux propriétés semiconductrices de l'échantillon permet de collecter ces paires électrons-trous, un photocourant circulant alors à travers le système.

Les techniques photoélectrochimiques visent à étudier l'évolution de ce photocourant en fonction de différents paramètres tels que le potentiel appliqué ou la longueur d'onde du rayonnement incident par exemple. Elles sont particulièrement adaptées à l'étude des matériaux à propriétés semiconductrices tels que les couches d'oxyde se formant à la surface des métaux et alliages, et permettent d'accéder à des informations que ne délivrent pas les techniques de caractérisation classiquement utilisées dans le domaine de la corrosion telles que :

- la largeur de bande interdite ( $E_g$ ), signature de la nature de ces oxydes,
- le type de semiconduction (n ou p) des oxydes présents,
- des indications sur la concentration en porteurs majoritaires (donc sur l'écart à la stoechiométrie) et sur la concentration plus ou moins élevée de défauts «métallurgiques» (dislocations, joints de grains...) au sein de l'oxyde.

Une introduction aux notions de base nécessaires à la mise en œuvre des techniques photoélectrochimiques et à l'exploitation des résultats obtenus par ces techniques est proposée en annexe 3.

#### 3.2.1.1. Macrophotoélectrochimie (PEC)

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences de PEC a été développé au LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces) et est présenté en annexe 3. Ce montage permet d'étudier sur une grande surface (environ 0,8 cm<sup>2</sup>) les propriétés semiconductrices d'un nombre significatif d'oxydes grâce à l'utilisation d'une lampe à arc xénon dont le spectre d'émission couvre une gamme de longueur d'onde s'étendant de 220 à 1100 nm.

Les expériences de PEC ont été utilisées en vue d'identifier les propriétés semiconductrices des différents oxydes présents au sein des couches se formant à la surface des alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire.

#### 3.2.1.2. Microphotoélectrochimie (MPEC)

Le MPEC est l'application à l'échelle locale de la PEC. Le dispositif expérimental utilisé a été développé conjointement par le SIMAP (Science et Ingénierie des MATériaux et Procédés) et le LEPMI et est présenté lui aussi en annexe 3. La source lumineuse utilisée est un laser présentant plusieurs raies d'émission dans les spectres ultraviolet et visible, focalisée

à travers un objectif de microscope permettant d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de  $0,5\ \mu\text{m}$  <sup>[Mar04]</sup>. Ce faisceau focalisé balaie la surface de l'échantillon. Le photocourant est enregistré en chaque point, permettant l'obtention d'une image, pouvant traduire la répartition spatiale des oxydes présents ou l'évolution locale de leurs propriétés semiconductrices. Le spectre d'émission du laser étant discontinu, le nombre d'oxydes susceptibles d'être étudiés est limité.

Ce type d'expérience a été mis en œuvre dans l'objectif d'accéder à la répartition surfacique de certains oxydes se formant au sein des structures multicouches étudiées.

L'ensemble des expériences de PEC et MPEC a été réalisé en collaboration avec Y. Wouters (SIMAP).

### 3.2.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'XPS est basée sur la détermination, à haute résolution, de l'énergie de liaison des électrons, issus des niveaux de cœur des atomes, et émis par effet photoélectrique suite à l'irradiation par un rayonnement X.

Sous l'effet des rayons X incidents d'énergie  $h\nu$ , les atomes de l'échantillon sont ionisés et émettent des électrons issus des niveaux de cœur, appelés photoélectrons. L'énergie cinétique ( $E_c$ ) des photoélectrons émis permet de déduire l'énergie de liaison des électrons de cœur éjecté, connaissant l'énergie des photons X incidents. Les énergies de liaison des électrons de cœur étant caractéristiques des éléments chimiques, ce type d'analyse permet de déterminer, en première approche, la nature des atomes en surface de l'échantillon.

Lorsqu'un atome est engagé dans une liaison chimique, les niveaux d'énergie de ces électrons de valence sont modifiés par cette liaison. Ces modifications se propagent jusqu'aux électrons des niveaux de cœur, suite aux interactions coulombiennes existantes entre les différentes couches électroniques. Ainsi, pour les électrons d'un niveau de cœur d'un atome donné, une faible variation de l'énergie de liaison peut être caractéristique de la nature de la liaison chimique engagée par cet atome ou de son degré d'oxydation.

En raison des faibles valeurs du libre parcours moyen inélastique des photoélectrons dans un solide (de l'ordre de quelques nm), l'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface, la profondeur analysée étant de l'ordre de 10 nm pour un angle d'émergence des photoélectrons de  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre VG Escalab 220i XL. La source des rayons X incidents est la raie  $K\alpha$  non monochromatée de l'aluminium d'une énergie de 1253,6 eV. La surface de la fenêtre d'analyse est de  $1\ \text{mm}^2$ . La résolution en énergie des spectres obtenus est de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV.

Cette technique d'analyse a été principalement utilisée pour étudier la nature des liaisons chimiques engagées par les atomes constitutifs des couches d'oxyde. L'utilisation de plusieurs angles d'émergence a ponctuellement permis d'étudier l'évolution de la nature de ces liaisons en fonction de la profondeur analysée, et le couplage des analyses avec des séquences d'abrasion ionique ( $\text{Ar}^+$ ) a parfois été utilisé pour réaliser des profils de composition à travers les couches d'oxyde, lorsque l'épaisseur de celles-ci dépassait 10 nm.

Si l'observation des spectres XPS permet d'obtenir une information qualitative sur la nature des éléments chimiques composant la surface analysée, l'obtention d'une analyse quantitative et l'étude des liaisons chimiques engagées nécessitent une décomposition du spectre en une somme de contributions élémentaires, correspondant chacune à un environnement chimique de l'élément considéré. Plusieurs interactions rayonnement/matière compliquent la décomposition des spectres XPS en leur ajoutant une structure secondaire, découlant de phénomènes tels que les désexcitations Auger, la non-monochromaticité des rayons X incidents ou les pertes d'énergie inélastique affectant les électrons et contribuant, entre autre, à l'apparition d'un fond continu. Certains des éléments de cette structure secondaire, tel que le bruit de fond, sont facilement traités à l'aide du logiciel Advantage équipant le spectromètre, d'autres en revanche nécessitent une étude approfondie pour parvenir à une décomposition des spectres des niveaux de cœur représentative de la nature des liaisons engagées. Ces décompositions sont présentées en détails au paragraphe 2 du chapitre 3.

### 3.3. Techniques d'analyses par faisceau d'ions

Trois techniques d'analyses par faisceau d'ions ont été utilisées dans le cadre de ces travaux, la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), l'analyse par réaction nucléaire (NRA) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Ces techniques se distinguent par la nature des interactions ions / échantillon mises en jeu, découlant directement du type de faisceau d'ions primaires mis en oeuvre. Les analyses par SIMS utilisent en général des ions lourds de faible énergie (de l'ordre de quelques keV) alors que les analyses par RBS et NRA sont réalisées à partir d'ions légers de très haute énergie (de plusieurs centaines de keV à quelques MeV). Les faisceaux d'ions permettant la mise en oeuvre de ces deux dernières techniques sont produits à l'aide d'un accélérateur Van de Graaff dont la tension maximale d'accélération est de  $2,5 \times 10^6$  V.

#### 3.3.1. Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

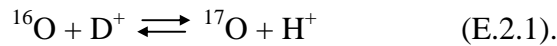
L'accélérateur émet des ions monocinétiques d'énergie  $E_0$  qui interagissent avec la surface de l'échantillon et sont rétrodiffusés avec une énergie  $E_1$  ( $< E_0$ ). Le facteur cinématique, reliant  $E_1$  et  $E_0$ , ne dépend, dans une direction de détection donnée, que des masses de l'ion incident et de l'atome cible [Tro02]. Lorsque cet ion doit traverser une épaisseur de matière avant d'atteindre sa cible, celui-ci subit une seconde perte d'énergie, le long de son parcours aller et retour, dépendant de l'épaisseur et de la nature de la matière traversée. Si bien que la perte d'énergie découlant de l'interaction entre l'ion incident et le noyau diffuseur est représentative de la nature chimique de l'atome rencontré, mais également de sa localisation en profondeur dans l'échantillon.

Des ions  $^4\text{He}^+$  d'une énergie incidente de 2 MeV sont émis par l'accélérateur Van de Graaf sous la forme d'un faisceau de 0,5 mm de diamètre. La charge écoulee durant une analyse est de 3  $\mu\text{C}$ , cette dernière fixant le nombre d'ions incidents susceptibles d'interagir durant l'expérience. Les particules rétrodiffusées sont détectées sous un angle de  $150^\circ$ . La résolution sur la localisation des atomes en profondeur est de l'ordre de 2 nm, elle dépend de la résolution en énergie des canaux du détecteur et de la densité du solide traversé par les ions rétrodiffusés. L'étalonnage de l'échelle en énergie par rapport aux canaux du détecteur est effectué à l'aide d'un échantillon de référence constitué d'un dépôt d'or-palladium d'épaisseur connue surmontant un substrat d'aluminium.

Le spectre RBS obtenu représente un nombre de coups, proportionnel au nombre d'ions rétrodiffusés, en fonction de l'énergie de ces particules. Il permet ainsi de localiser en profondeur des éléments chimiques donnés. Cette technique a été utilisée sur des échantillons marqués à l'or puis corrodés, dans l'objectif d'identifier les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde protectrice. La mise en œuvre et les résultats obtenus au cours de ces essais sont présentés au paragraphe 2 du chapitre 4.

### 3.3.2. Analyse par réaction nucléaire (NRA)

Le dosage de l'oxygène par NRA est utilisé dans l'objectif de mesurer l'épaisseur des couches d'oxyde formées. En raison d'une très faible limite de quantification et d'une résolution en profondeur étant de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ , cette technique est bien adaptée à l'étude des fines couches d'oxyde. Elle est basée sur la réaction nucléaire, exoénergétique <sup>[Ber05]</sup>, qui découle de l'interaction des deutons émis par l'accélérateur avec les atomes d'oxygène de la couche d'oxyde, conduisant à l'apparition de l'isotope de masse 17 de l'oxygène et à l'émission de protons :



L'énergie des protons émis par une réaction nucléaire est caractéristique de la nature de cette réaction. Ainsi, la réaction, appelée  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ , des deutons avec l'isotope de masse 16 de l'oxygène, sur laquelle est basée le dosage de cet élément dans ces travaux, émet des protons à une énergie de 1258 keV dans les conditions expérimentales mises en œuvre.

Dans le cadre des analyses réalisées, les deutons sont produits sous la forme d'un faisceau d'ions de 1 mm de diamètre, à une énergie incidente de 900 keV, la section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$  variant peu autour de cette énergie <sup>[Sea04]</sup>. La charge écoulee durant une analyse est de 100  $\mu\text{C}$ . Les protons émis par réaction nucléaire sont détectés sous un angle de 150°. La présence d'un filtre en mylar ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ ) d'une épaisseur de 12  $\mu\text{m}$  permet d'éliminer les deutons rétrodiffusés susceptibles d'atteindre le détecteur.

Le spectre ainsi obtenu représente un nombre de coups, proportionnel au nombre de protons comptés par le détecteur, en fonction de l'énergie de ces protons. L'utilisation d'échantillons de référence, constitués d'un substrat de tantale et d'une couche d'épaisseur connue de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , cet oxyde présentant un très faible écart à la stœchiométrie, permet d'étalonner le spectre en énergie et en intensité. Le nombre d'atomes d'oxygène compté par unité de surface sur chaque échantillon est proportionnel à l'épaisseur de la couche d'oxyde, supposée compacte et uniforme.

L'étalonnage du dosage de l'oxygène par NRA est présenté en annexe 4, les cinétiques d'oxydation obtenues par cette technique étant présentées au paragraphe 1 du chapitre 4.

Les analyses par RBS et NRA ont été réalisées en collaboration avec S. Pellegrino et S. Vaubailon du laboratoire Van de Graaff de l'INSTN (Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires).

### 3.3.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Le SIMS est basé sur l'interaction d'ions lourds de faible énergie avec une surface à analyser, provoquant la pulvérisation de cette surface et l'émissions d'ions secondaires. Ces

ions secondaires sont collectés par un spectromètre de masse et analysés en fonction de leur rapport masse sur charge. Ce type d'analyses permet ainsi d'obtenir des profils de composition à travers les couches d'oxyde, non seulement en termes de nature des éléments chimiques, mais aussi, grâce à sa haute résolution en masse, en termes de nature isotopique pour un même élément chimique.

Cette technique d'analyses a donc été utilisée sur les échantillons ayant subi des essais de corrosion séquencée, dans l'objectif de caractériser les mécanismes de diffusion de l'oxygène à travers les couches d'oxyde formées sur les alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire, les résultats de cette étude étant discuté au paragraphe 2 du chapitre 4.

Le SIMS utilisé est un appareil de type Cameca Riber MIQ256. Des ions  $\text{Ar}^+$  d'une énergie de 4 keV constituent un faisceau d'ions primaires d'une intensité de 5 nA. Ce faisceau balaie une surface à analyser de  $140 \times 200 \mu\text{m}^2$ , sous un angle d'incidence de  $45^\circ$ . Le spectre obtenu représente l'évolution du nombre de coups associé à chaque masse analysée en fonction de la durée d'exposition au faisceau, proportionnelle à la profondeur abrasée.

Ces analyses ont été conduites par O. Heintz et S. Chevalier de l'Institut Carnot de Bourgogne.

### 3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) en mode  $\theta$ - $2\theta$ , ou sous incidence rasante (GIXRD) n'a pas été utilisée pour caractériser les couches d'oxyde formées lors des essais de corrosion réalisés. Elle a en revanche été mise en œuvre ponctuellement pour caractériser formellement la structure cristallographique d'échantillons d'oxyde utilisés comme référence en PEC ou XPS, les résultats de ces analyses étant présentés en annexe 4. L'appareil utilisé dans le cadre de ces analyses est de type Philips Panalytical XpertMPD.

## 4. Bilan

Ce chapitre a permis dans un premier temps de faire le point sur la nature des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude. Le protocole expérimental de préparation des éprouvettes et la microstructure qui en est la conséquence ont été discutés.

Dans une seconde partie le protocole expérimental des essais de corrosion mis en œuvre, dans l'objectif de répondre aux problématiques posées par le premier chapitre, a été présenté.

Enfin, le dernier paragraphe de ce chapitre a présenté les techniques de caractérisation retenues, pour l'étude des couches d'oxyde formées en milieu aqueux à haute température, tant du point de vue de la nature et de la morphologie de ces couches que de leurs mécanismes et cinétiques de croissance.

## *Chapitre 3 : Nature et structure de la couche d'oxyde*



L'objectif de ce chapitre est d'aboutir à une description fine de la nature et de la structure de la couche d'oxyde se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu aqueux hydrogéné à haute température.

Cette étude a principalement été menée sur l'alliage 690, mais des comparaisons ponctuelles avec les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisations, sur les couches d'oxyde formées sur les alliages 600 et Ni-30Cr, ont permis de généraliser la description de ces multicouches aux alliages à base nickel à fort taux de chrome. Il est important de préciser que tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur des échantillons de type plaquettes polies miroir, exposés en milieu de type primaire, dont la composition a été décrite au chapitre précédent, en boucle à recirculation à 325 °C.

Dans une première partie, les résultats des observations réalisées par microscopie électronique, soit par MEB dans le cas des observations de surface, soit par MET dans le cas des analyses en coupe transverse, seront présentés.

Les résultats obtenus par spectroscopies induites par photons seront décrits dans une seconde partie. Les compléments d'informations apportés par l'utilisation de ces techniques de caractérisation (PEC, MPEC et XPS) et les corrélations qui peuvent être dégagées, entre les résultats de microscopie électronique et ceux obtenus par spectroscopie, seront également évoqués.

La nature des oxydes mis en évidence dans les deux premières parties, ainsi que leur répartition au sein de la structure multicouche, seront discutées en regard de leur stabilité thermodynamique dans la troisième partie de ce chapitre.

Enfin, une dernière partie réalisera la synthèse des résultats précédents qui conduira à la proposition d'une structure décrivant la couche d'oxyde se formant sur les alliages à base nickel en milieu de type primaire.

## **1. Caractérisation des couches d'oxyde par microscopie électronique**

Les caractérisations présentées dans ce paragraphe s'articulent autour de deux techniques de caractérisations, le MEB et le MET. L'utilisation du MEB, en raison de sa résolution, est consacrée à l'étude de la morphologie de la couche externe et des relations entre l'édification de cette couche et l'état métallurgique du substrat. L'utilisation du MET et des techniques d'analyses associées (STEM-EDX, HAADF, HRTEM) a en revanche permis une étude fine de la nature et de la morphologie des oxydes constituant non seulement la couche externe, mais aussi la couche protectrice. La composition chimique du substrat sous-jacent a également fait l'objet d'investigations.

### **1.1. Etude morphologique de la couche d'oxyde externe par MEB**

Comme cela a été indiqué au paragraphe 2 du chapitre 2, les essais de corrosion réalisés à 325 °C, en boucle à recirculation équipée de résines échangeuses d'ions, ont pour objectif de limiter au maximum l'influence des phénomènes de précipitations sur l'édification de la couche externe, de sorte que la présence de celle-ci n'ait qu'une influence mineure sur les résultats concernant la composition ou l'épaisseur de la couche protectrice.

Les observations de surfaces par MEB qui sont présentées dans ce paragraphe sont ainsi divisées en deux catégories, selon qu'elles ont été réalisées sur des échantillons exposés au milieu primaire en conditions optimales de fonctionnement de la boucle ou en conditions dégradées.

Les conditions optimales de fonctionnement correspondent à l'optimum du rendement d'élimination des cations en solution par les résines échangeuses d'ions, obtenus pour une température de la solution d'essai circulant à travers les résines comprise entre 20°C et 25°C. Les conditions dégradées correspondent quant à elles, à une température de circulation d'environ 32 °C, diminuant de manière significative le rendement des résines échangeuses d'ions.

### 1.1.1. Morphologie de la couche externe en conditions optimales de fonctionnement

L'évolution temporelle de la morphologie de la couche d'oxyde externe se formant sur l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire, pour des conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, est présentée sur la figure 3.1. Cette couche est constituée de cristallites d'oxydes éparses dont le nombre par unité de surface et la taille augmentent globalement avec la durée d'exposition, même si leur présence dans ces conditions de fonctionnement de la boucle à recirculation reste épisodique. L'analyse EDS de plus grosses cristallites observées, pour une durée d'exposition de 406 heures, a révélé qu'il s'agissait d'oxydes de fer et de nickel. Ces cristallites peuvent donc correspondre aux cristallites de ferrites de nickel déjà mis en évidence par plusieurs auteurs [Gar98, Sou99, Car02a, Pan02, Del04].

Il est possible de remarquer sur les figures 3.1 (c) et (e) et 3.2 (a) que ces cristallites croissent préférentiellement autour d'inclusions de forme rectangulaire. L'observation par MEB en électrons rétrodiffusés (figure 3.2 (b)) de la structure mise en évidence sur la figure 3.2 (a) montre que ces inclusions sont composées d'éléments de numéro atomique  $Z$  plus faible que la matrice : il s'agit des précipités rectangulaires de carbonitride de titane mis en évidence au paragraphe 1.2.1.2. du chapitre 2. Ces précipités, ou plus précisément les interfaces entre ces précipités et la matrice, jouent donc le rôle de sites de germination préférentiels pour les cristallites de la couche externe, comme cela a déjà été mis en évidence par Carrette [Car02a].

La figure 3.3 présente des observations de surface réalisées sur les alliages 600 (a) et Ni-30Cr (b) exposés 66 heures en milieu de type primaire. Des cristallites du même type que ceux se formant sur l'alliage 690 sont observées à la surface de ces deux alliages. La présence de ces cristallites d'oxyde de fer et de nickel montre, en accord avec la littérature [Gar98, Car02a, Pan02, Del04, Mac04a], que le même type de couche externe se forme sur les alliages 600 et 690 exposés à un milieu de type primaire. L'observation de ces même cristallites sur l'alliage Ni-30Cr, dont la teneur en fer est extrêmement faible ( $< 0,3$  % en masse), met en évidence le rôle de la concentration en cations métalliques de fer et nickel dans le milieu liquide sur l'édification de la couche externe, déjà souligné par Carrette [Car02a]. La corrosion du dispositif d'essai en acier 304L et des différents échantillons conduit au relâchement de cations de fer et de nickel dans le milieu, qui précipitent sous la forme de cristallites d'oxyde à la surface des différents échantillons.

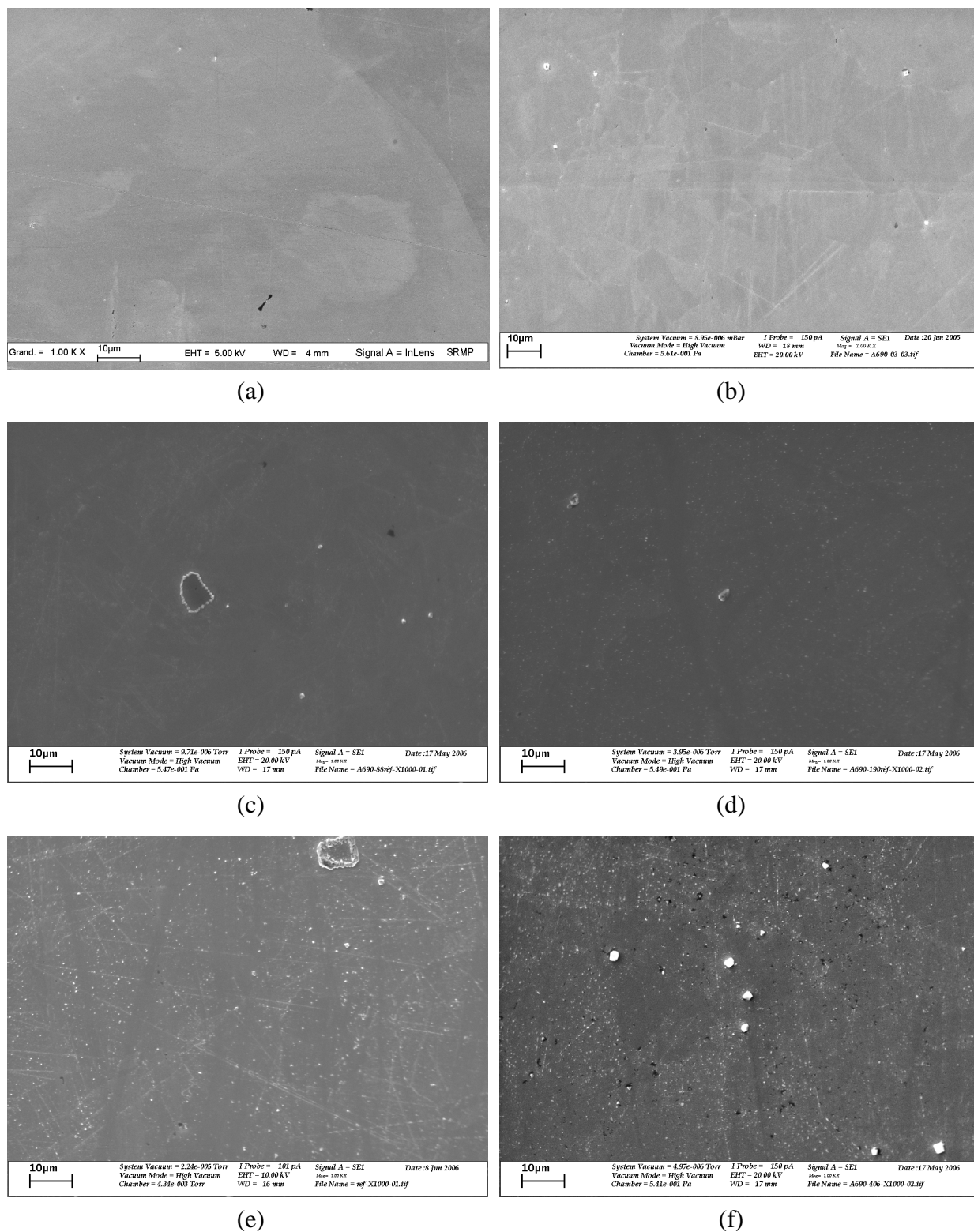


Figure 3.1 : Observations par MEB ou MEB-FEG, en électrons secondaires, de la surface de la couche d'oxyde se formant sur l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire à 325 °C, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, pour différentes durées d'expositions : (a) 24 heures, (b) 66 heures, (c) 88 heures, (d) 190 heures, (e) 304 heures et (f) 406 heures.

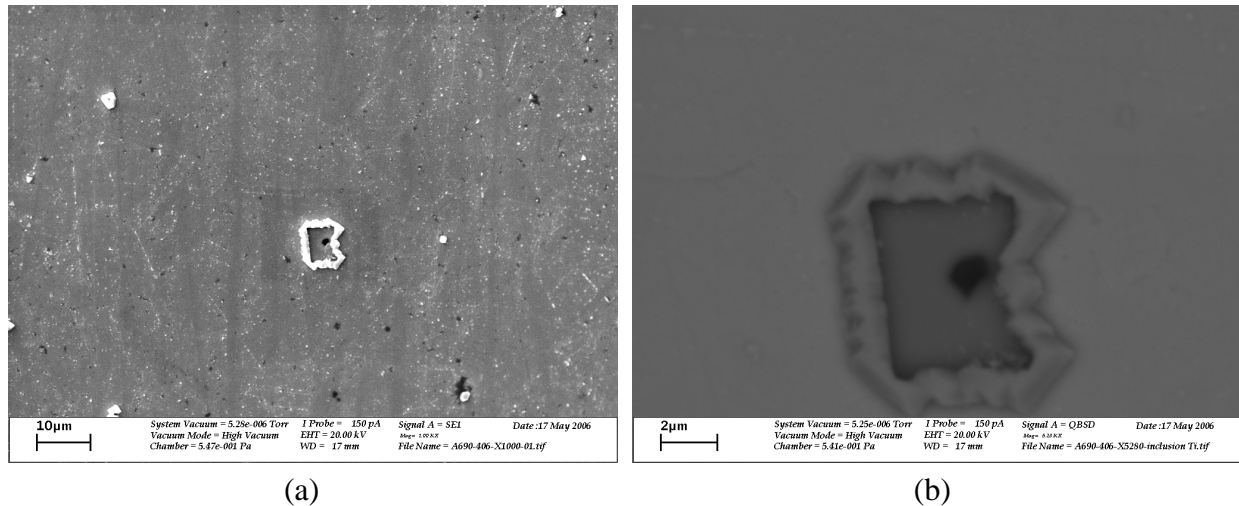


Figure 3.2 : Observations par MEB, (a) en électrons secondaires et (b) en électrons rétrodiffusés, de la surface de la couche d'oxyde se formant sur l'alliage 690 exposé 406 heures en milieu de type primaire à 325 °C, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

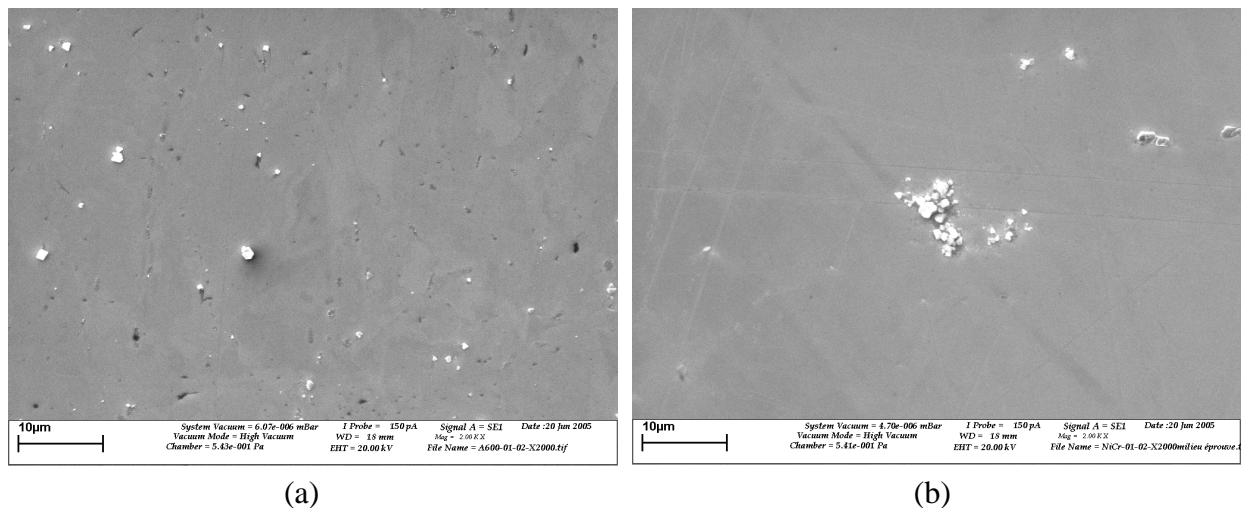


Figure 3.3 : Observations par MEB, en électrons secondaires, de la surface de la couche d'oxyde se formant sur les alliages 600 (a) et Ni-30Cr (b), exposés 66 heures en milieu de type primaire à 325 °C, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

### 1.1.2. Morphologie de la couche externe en conditions de fonctionnement dégradées

Deux essais de corrosion, dont les durées sont de 164 et 858 heures, ont été réalisés dans ces conditions de fonctionnement. Les observations par MEB de la surface des couches d'oxyde formées sur l'alliage 690 au cours de ces essais sont présentées sur les figures 3.4 (durée de 164 heures) et 3.5 (durées de 858 heures).

Ces observations mettent tout d'abord en évidence une forte augmentation, à la fois du nombre de cristallites par unité de surface et de la taille de ces cristallites, lors des essais de corrosion réalisés en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions

par rapport aux essais réalisées en conditions optimales ; les figures 3.1, 3.4 (b) et 3.5 (b) étant directement comparables en termes de grandissement. La figure 3.5 (c) montre que ces cristallites présentent une géométrie identique à celle reportée dans la littérature concernant les cristallites de ferrites de nickel <sup>[Gar98, Sou99, Car02a, Pan02, Del04]</sup>, leur analyse par EDS révélant qu'ils sont composés, comme au paragraphe précédent, d'un oxyde de fer et de nickel. Ces résultats soulignent une nouvelle fois le lien existant entre les teneurs en cations de fer et de nickel dans le milieu d'essai et l'édification de la couche externe.

Les figures 3.4 (a) et 3.5 (a) mettent en évidence un lien entre l'orientation cristallographique des grains de l'alliage et la germination ou la croissance des cristallites constituant la couche externe, qui a déjà été souligné par Gardey <sup>[Gar98]</sup>. Sur la figure 3.5 (c), la différence de croissance entre les cristallites formées sur deux grains différents du substrat est clairement établie.

La figure 3.6 confirme sur les alliages 600 (a) et Ni-30Cr (b), les relations entre la croissance de la couche externe et l'orientation cristallographique du substrat. Il est intéressant de remarquer que la figure 3.6 (b) présente deux grains de l'alliage Ni-30Cr sur lesquels la distribution des cristallites par unité de surface n'est pas homogène. Sur le grain de gauche, les cristallites s'alignent le long des rayures de polissage mettant en évidence l'influence des défauts de surface du substrat sur la germination des cristallites constituant la couche externe.

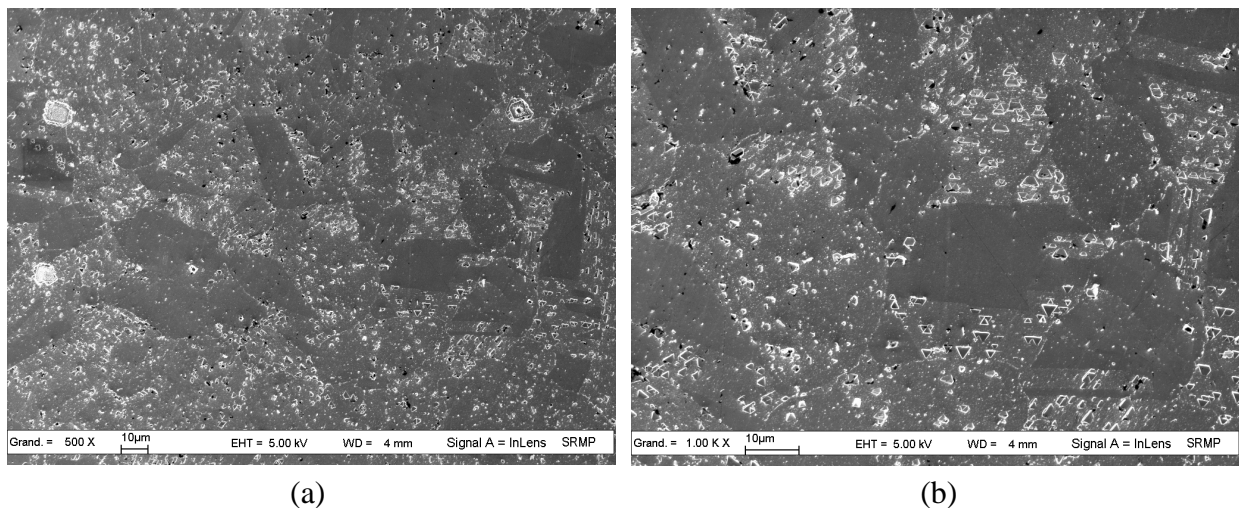


Figure 3.4 : Observations par MEB-FEG, en électrons secondaires, de la surface de la couche d'oxyde se formée sur les alliages 690 exposés 164 heures en milieu de type primaire à 325°C, en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

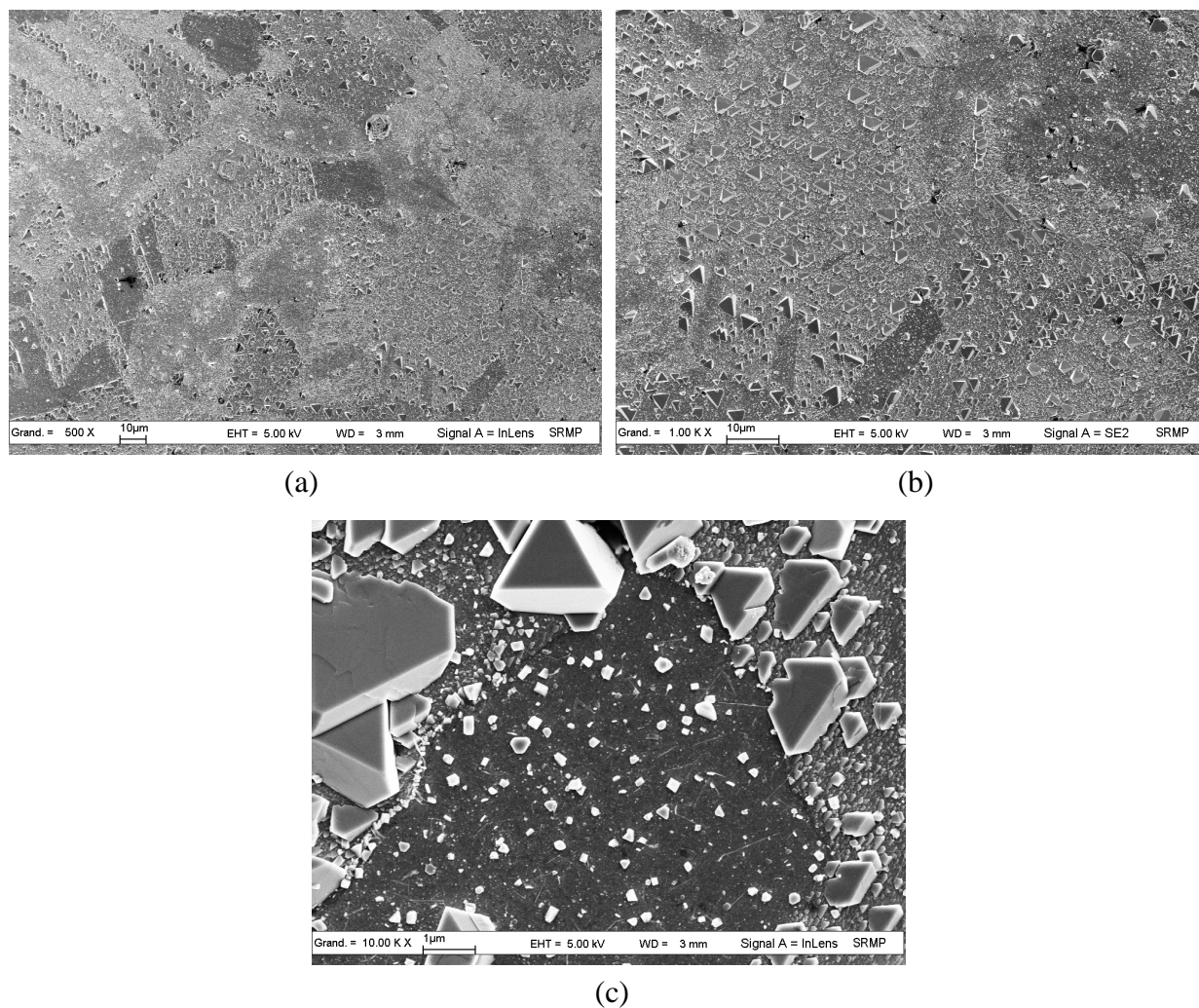


Figure 3.5 : Observations par MEB-FEG, en électrons secondaires, de la surface de la couche d'oxyde se formée sur les alliages 690 exposés 858 heures en milieu de type primaire à 325°C, en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

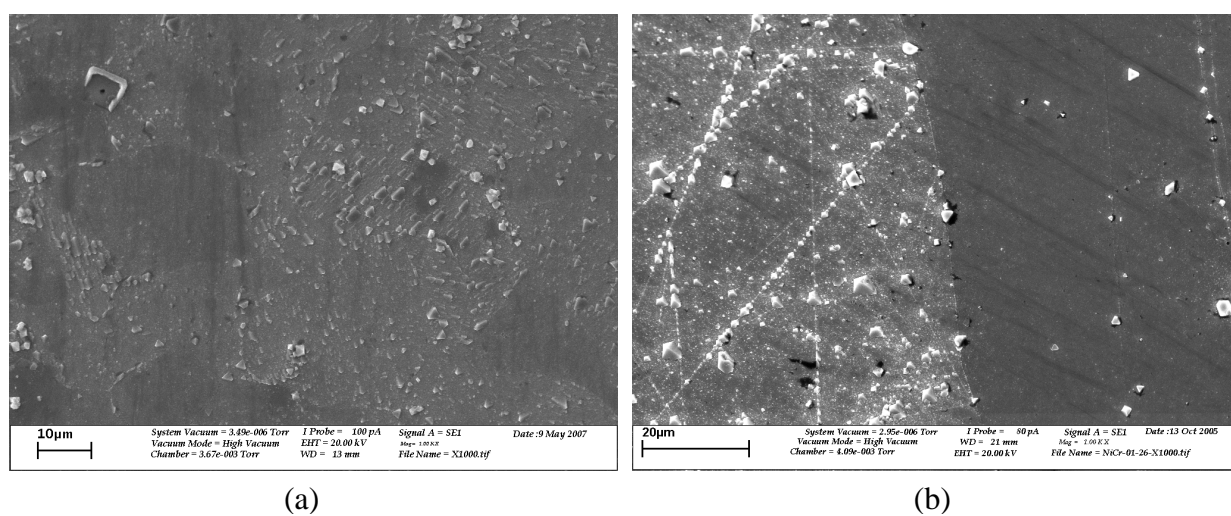


Figure 3.6 : Observations par MEB, en électrons secondaires, de la surface de la couche d'oxyde se formant sur les alliages 600 (a) et Ni-30Cr (b), exposés 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C, en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

### 1.1.3. Bilan des observations par MEB

L'étude par MEB de la morphologie de la couche externe se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire a permis de confirmer et de compléter un certain nombre de résultats mis en évidence dans des travaux antérieurs [Gar98, Sou99, Car02a, Pan02, Del04, Mac04a].

La couche externe est constituée de cristallites d'oxyde de fer et de nickel dont le nombre et la taille dépendent fortement des teneurs en cations de fer et de nickel dans le milieu d'essai. L'importance de ces phénomènes de précipitation est mise en évidence par la présence de ces oxydes à la surface de l'alliage Ni-30Cr.

Il existe un lien entre la croissance ou la germination de ces cristallites et l'orientation cristallographique du substrat qui pourrait être expliqué par des relations d'épitaxie entre les grains de la matrice et les cristallites.

Les défauts de surface de l'alliage ainsi que les inclusions de type carbonitride de titane semblent jouer eux aussi le rôle de sites préférentiels de germination. Le rôle de sites préférentiels de germination, joués par les défauts de surface, a d'ailleurs été clairement mis en évidence par les travaux de Favregeon [Fav06].

Il est de plus possible de remarquer que l'influence des défauts de surface du substrat ou de son orientation cristallographique sur l'édification de la couche externe doit *a priori* se propager à travers une couche d'oxyde continue et protectrice existant entre ces cristallites et l'alliage [Car02a, Car02b, Car03, Pan 02, Mac04a].

L'étude par MET de coupes transverses d'échantillons d'alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire va permettre de compléter cette caractérisation de la couche d'oxyde externe et de préciser la nature et la morphologie de la couche interne protectrice évoquée par plusieurs auteurs [Sou99, Car02a, Car02b, Car03, Pan 02, Del04, Mac04a].

## 1.2. Etude de la couche d'oxyde en coupe transverse par MET

Les observations par MET présentées dans ce paragraphe peuvent être divisées en trois catégories, vis-à-vis de la durée maximale d'immersion étudiée dans le cadre de ces travaux : celles réalisées pour des durées d'exposition courtes (66 heures), intermédiaires (de 112 à 164 heures) et longues (858 heures).

### 1.2.1. Couches d'oxyde formées sur les alliages 690 et Ni-30Cr exposés 66 heures

Les observations réalisées par MET sur coupe transverse d'un échantillon d'alliage 690 exposé 66 heures en milieu de type primaire à 325 °C sont présentées sur la figure 3.7. La couche d'oxyde formée peut se diviser en deux sous-couches, une partie interne continue et une partie externe discontinue (figures 3.7 (a) et (b)). La figure 3.7 (c) est une image en contraste chimique (STEM-HAADF) qui montre également la présence de pénétration d'oxyde sous la couche continue.



Le profil de composition obtenu par EDX<sup>1</sup> et présenté sur la figure 3.7 (d) montre que la couche interne est plutôt constituée d'un oxyde de chrome et de nickel alors que la couche externe semble enrichie en fer par rapport à la couche interne. Le profil présenté sur la figure 3.7 (e) montre quant à lui que la pénétration d'oxyde observée sur la figure 3.7 (c) est enrichie en chrome par rapport au reste de la couche interne.

Ces résultats, mettant en évidence un enrichissement en chrome de la couche d'oxyde d'autant plus important que la distance entre la zone analysée et l'interface alliage/oxyde diminue, sont globalement en accord avec ceux obtenus lors de travaux antérieurs [Sou99, Car02a, Pan02, Del04, Mac04a]. La finesse de la couche d'oxyde observée pour cette durée d'essai, associée à l'épaisseur de la lame mince peut générer des effets de volume qui rendent difficile une tentative d'interprétation plus fine de ces résultats.

Les observations réalisées sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr exposé lui aussi durant 66 heures en milieu de type primaire à 325 °C permettent de compléter les résultats précédents (figure 3.8). Sur la figure 3.8 (a), l'observation de la couche d'oxyde est rendue difficile par la présence de résidus de colle, mais celle-ci semble discontinue dans sa partie externe. Le profil de composition réalisé par EDX (figure 3.8 (b)) montre que cette couche discontinue est constituée d'un oxyde plutôt riche en nickel. Sur les figures 3.8 (c) et (d) sont présentés respectivement une image obtenue en mode HRTEM et le diffractogramme obtenu par transformée de Fourier associé à la zone encadrée en blanc sur cette image. Ce diffractogramme met en évidence la présence de nodules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface entre la couche d'oxyde discontinue plutôt riche en nickel et l'alliage.

La présence de ce nodule de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface couche d'oxyde / alliage Ni-30Cr peut être comparée à la pénétration d'oxyde observée en mode HAADF (figure 3.7 (c)) sur l'alliage 690. Cette pénétration ressemble en termes de forme et de taille (de l'ordre de 5 à 10 nm) au nodule de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui lui aussi croît vers le cœur de l'alliage. De plus l'analyse par EDX a montré que cette pénétration était enrichie en chrome (figure 3.7 (e)), il est donc possible qu'il s'agisse d'un oxyde de type Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

<sup>1</sup> Il est à noter que les profils de composition présentés dans le paragraphe 1.2. représentent toujours l'évolution de la composition, en pourcentage massique, en fonction de l'épaisseur. Toutefois, lorsque localement, une composition particulière est mise en évidence, celle-ci est indiquée en pourcentage atomique, dans l'objectif de faciliter la comparaison avec la composition chimique d'un composé défini.



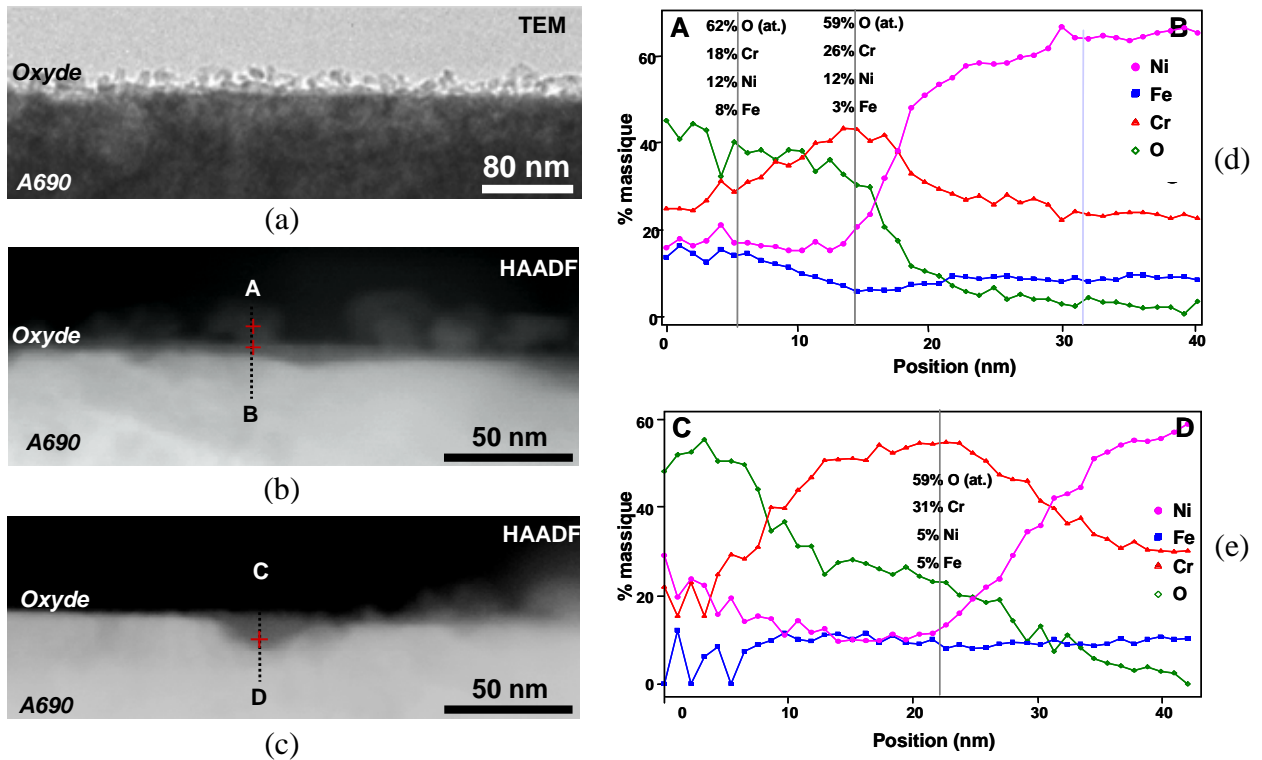


Figure 3.7 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage 690 exposé 66 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) image en mode MET, (b) et (c) images en mode STEM-HAADF, (d) et (e) profil de composition par EDX associé respectivement aux images (b) et (c).

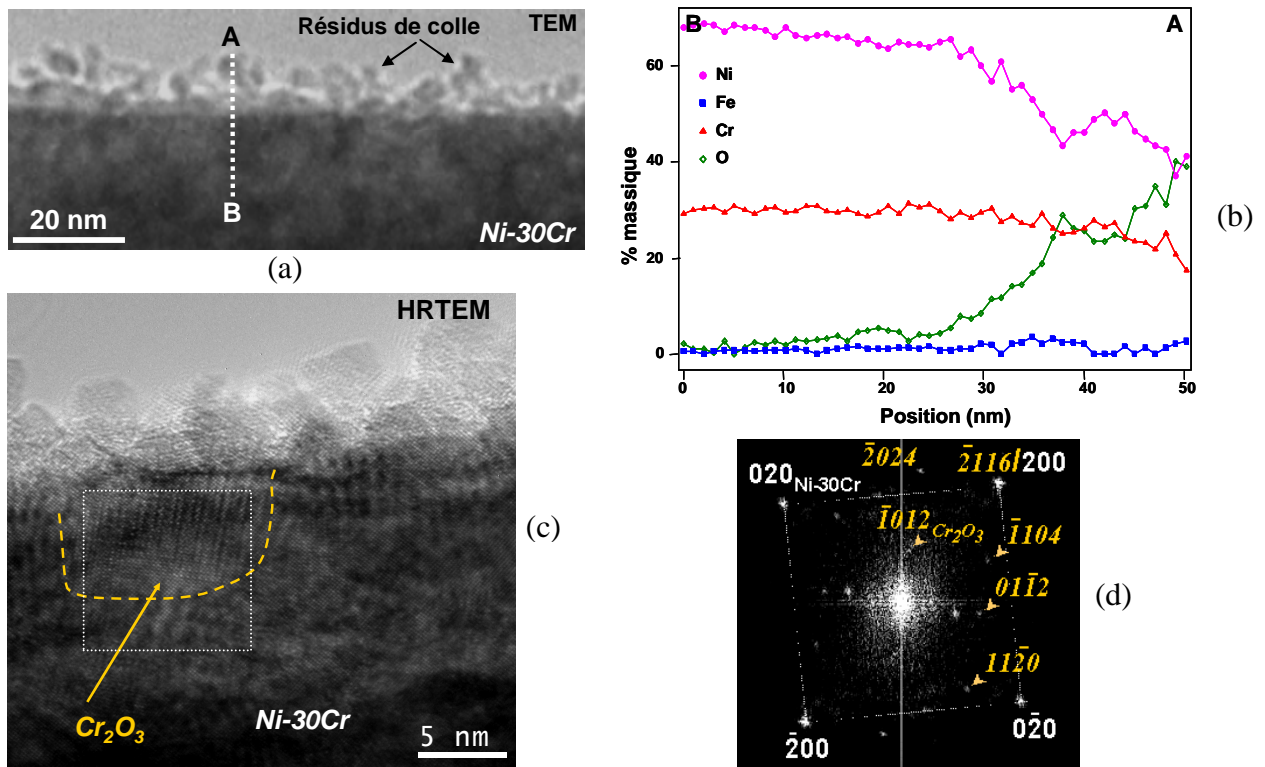


Figure 3.8 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr exposé 66 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) image en mode MET et (b) profil de composition par EDX associé, (c) image en mode HRTEM et (d) diffractogramme associé obtenu par transformée de Fourier.

### 1.2.2. Couches d'oxyde formées sur les alliages 690 et Ni-30Cr exposés respectivement 112 et 164 heures

La figure 3.9 présente les observations réalisées par MET sur la coupe transverse d'un échantillon d'alliage 690 exposé 112 heures en milieu de type primaire. La couche d'oxyde formée est plus épaisse que dans le cas de l'échantillon immergé 66 heures (figure 3.7) mais présente la même structure, à savoir une couche interne compacte et une couche externe qui, en revanche, semble non compacte (figure 3.9 (a)). Le profil de composition par EDX, présenté sur la figure 3.9 (b), associé à l'image obtenue en mode STEM-HAADF (a), révèle comme précédemment une couche compacte riche en chrome au voisinage de l'interface oxyde/alliage. A l'interface oxyde/milieu, la couche externe discontinue semble plutôt riche en nickel, comme cela a déjà été observé dans le cas de l'échantillon d'alliage Ni-30Cr corrodé durant 66 heures (figure 3.8).

Après 164 heures d'exposition, la couche d'oxyde observée sur l'alliage Ni-30Cr présente un grand nombre de similitudes avec les résultats qui viennent d'être exposés. La figure 3.10 (a) montre une couche d'oxyde qui semble formée d'agrégats globulaires et le profil de composition associé (b) révèle là encore une partie interne riche en chrome et une partie externe riche en nickel. Des pénétrations d'oxyde dans l'alliage sont aussi mises en évidence (figure 3.10 (a)), dont le spectre obtenu par EDX est présenté sur la figure 3.10 (c). Ces pénétrations, très riches en chrome, ressemblent à celles déjà observées sur l'alliage 690 (figure 3.7 (c)) et peuvent correspondre à la présence de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme cela a déjà été mis en évidence sur cet alliage pour 66 heures d'immersion (figure 3.8 (c) et (d)).

Les figures 3.10 (d) et (e) présentent respectivement une image de la couche d'oxyde réalisée en mode HRTEM et le diffractogramme obtenu par transformée de Fourier associé. La couche d'oxyde apparaît comme finement cristallisée à cette résolution (figure 3.10 (d)), ce qui est confirmé par le diffractogramme (figure 3.10 (e)) présentant une structure annulaire caractéristique de désorientation entre les grains d'oxyde. Les distances interréticulaires déduites de ce cliché sont cohérentes avec la présence d'un hydroxyde de nickel partiellement hydraté du type  $\text{Ni}(\text{OH})_2, 0,75 \text{ H}_2\text{O}$ .

La présence de cet hydroxyde sur l'alliage Ni-30Cr corrodé 164 heures, sous la forme d'une couche finement cristallisée et non compacte, peut être rapprochée des observations réalisées sur ce même alliage pour une durée d'exposition de 66 heures (figure 3.8 (a)) ou sur l'alliage 690 immergé 112 heures (figure 3.9 (a)). Sur ces deux échantillons, des couches externes discontinues et riches en nickel ont également été mises en évidence, et peuvent comme dans le cas présent, correspondre à la présence d'hydroxyde de nickel.

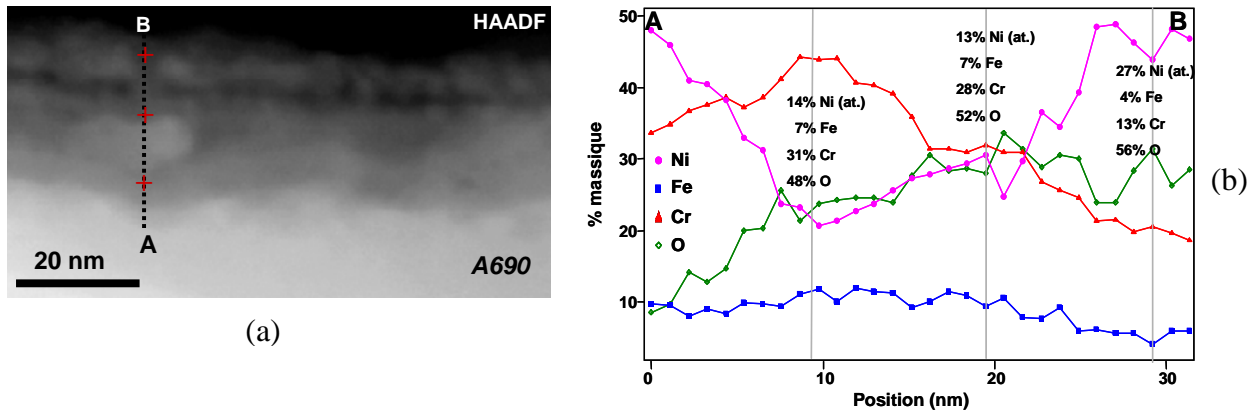


Figure 3.9 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage 690 exposé 112 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) image en mode STEM-HAADF et (b) profil de composition par EDX associé.

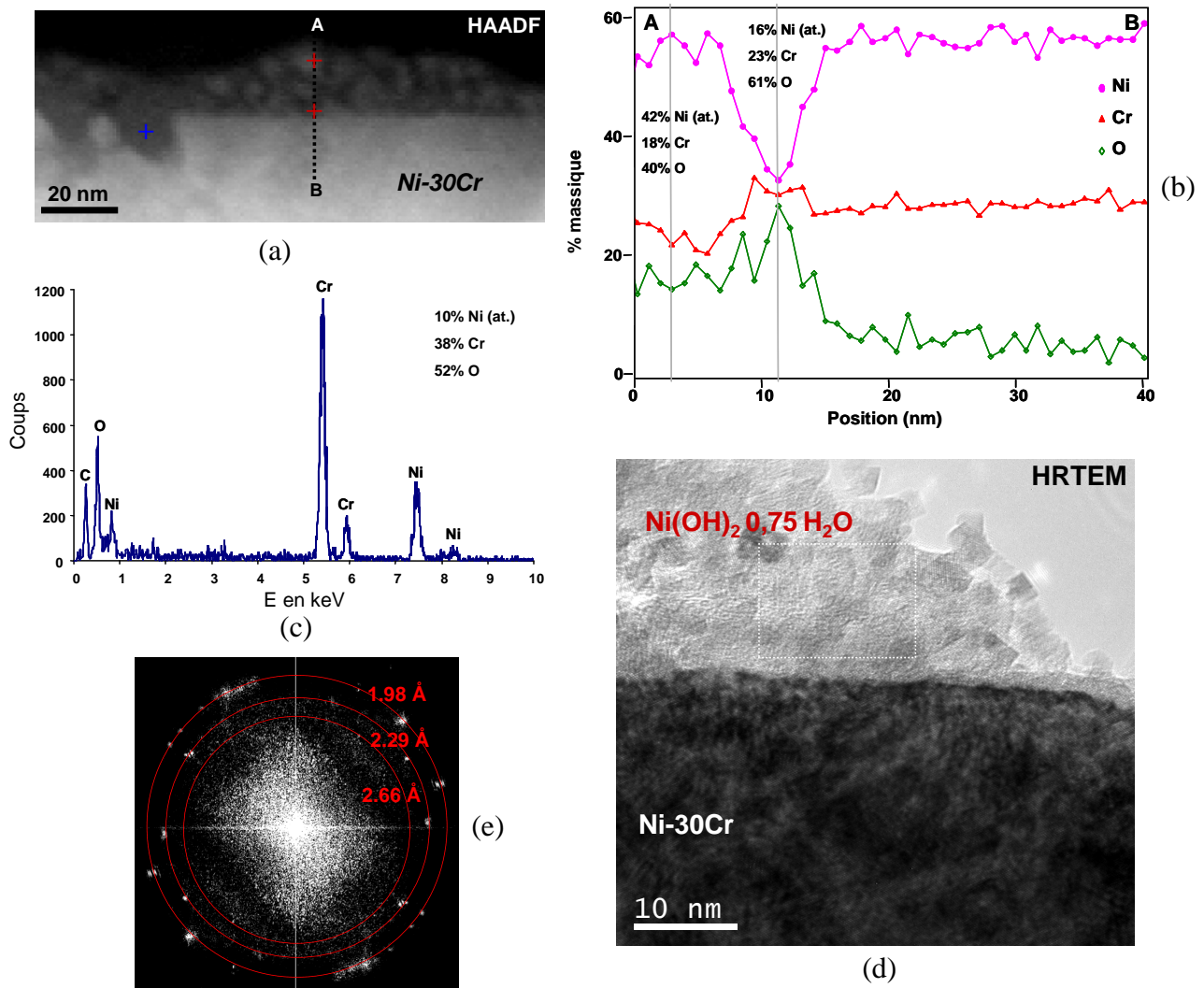


Figure 3.10 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr exposé 164 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) image en mode STEM-HAADF, (b) profil de composition par EDX associé à l'image (a), (c) spectre obtenu par EDX correspondant au pointé indiqué par une croix bleue sur l'image (a), (d) image en mode HRTEM et (e) diffractogramme associé obtenu par transformée de Fourier.

### 1.2.3. Couche d'oxyde formées sur les alliages 690 et Ni-30Cr exposés 858 heures

Sur la figure 3.11 sont présentées les observations réalisées en coupe transverse sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr exposé en milieu de type primaire durant 858 heures. L'image obtenue en mode STEM-HAADF (figure 3.11 (a)) révèle une couche d'oxyde constituée là encore d'une partie interne compacte, mais aussi d'une partie externe constituée de cristallites disjointes dont la géométrie évoque les cristallites observées en vue de surface par MEB.

Le profil de composition associé (figure 3.11 (b)) met à nouveau en évidence une couche interne enrichie en chrome, les cristallites étant en revanche composées d'un oxyde de fer et de nickel. Si ces cristallites riches en fer ont déjà été observés par MEB sur l'alliage Ni-30Cr, soulignant l'influence des concentrations en cations fer et nickel en solution sur la nature et la croissance de la couche externe, il est intéressant de remarquer sur la figure 3.11 (b) que le fer diffuse à travers la couche interne jusqu'à l'interface alliage / oxyde. Sa présence en solution influence donc non seulement la composition de la couche d'oxyde externe, mais aussi celle de la couche protectrice. Enfin, à l'inverse de ce qui a pu être observé lors de travaux antérieurs <sup>[Car02a, Pan02, Del04]</sup>, aucune zone déchromée n'est mise en évidence en surface de l'alliage sous-jacent.

Les images réalisées en mode HRTEM permettent de conclure quant à la nature de ces oxydes. La figure 3.11 (c) et le diffractogramme associé (e) montrent que l'oxyde constituant la couche interne a la structure cristallographique de type spinelle de la chromite de nickel et présente des relations d'épitaxie avec l'alliage. L'analyse par EDX a montré que cet oxyde contient également du fer, la couche protectrice formée sur cet échantillon est donc constituée d'un chromite mixte de fer et de nickel de formule générale  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Il est toutefois possible d'envisager que le fer se substitue aussi partiellement au chrome dans cette structure spinelle, mais comme cela sera discuté au paragraphe 3 de ce chapitre, le remplacement d'atomes de nickel par du fer sur les sites tétraédriques de la structure est thermodynamiquement plus favorable que la substitution au chrome en sites octaédriques.

La figure 3.11 (d) présente une image en mode HRTEM du sommet d'une cristallite. Le diffractogramme associé (e) met clairement en évidence un spinelle de type ferrite de nickel de formule générale  $\text{Ni}_{(1-z)}\text{Fe}_{(2+z)}\text{O}_4$ , même si la présence d'un faible taux de chrome dans ces cristallites n'est pas totalement écartée (figure 3.8 (b)).

Les observations par MET sur une coupe transverse d'un échantillon d'alliage 690, exposé lui aussi en milieu de type primaire durant 858 heures, sont présentées sur les figures 3.12 et 3.13. Comme le montrent les figures 3.12 (a) et (b), la couche d'oxyde est composée comme dans le cas de l'échantillon d'alliage Ni-30Cr, d'une partie interne compacte surmontée par des cristallites. Les figures 3.12 (c) et (d) présentent respectivement une image en contraste chimique et le profil de composition associé, mettant en évidence des compositions cohérentes avec la présence de ferrite de nickel dans le cas des cristallites et de chromite mixte de fer et de nickel pour la couche compacte. De plus, aucune zone déchromée n'est observée en surface de l'alliage sous-jacent.

Sur la figure 3.12 (e), l'image en contraste chimique de l'interface alliage / couche protectrice semble onduler, ce qui peut correspondre à la présence de nodules d'oxyde riche en chrome au vu du profil de composition (figure 3.12 (f)). Sur ce profil, ces pénétrations de la couche interne présentent un enrichissement en chrome, mais il est difficile, en raison de

l'épaisseur de lame et des effets de volume qui en découlent, de dire si celui-ci est significatif vis-à-vis de la composition de la couche interne. Toutefois la géométrie de cette interface est cohérente avec les pénétrations d'oxyde observées sur les échantillons immergés 66 et 164 heures, caractérisées comme riches en chrome ou composées de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il est également possible de remarquer sur les figures 3.12 (c) et (e) que l'interface alliage / couche interne est floue sur ces images en contraste chimique. Ces effets de volume mettent en évidence la présence de ce type de pénétration dans l'épaisseur de la lame mince et semblent montrer que leur présence est représentative de la morphologie générale de l'interface alliage / oxyde protecteur.

La figure 3.13 présente les images réalisées sur cet échantillon en mode HRTEM et les diffractogrammes associés. La couche interne présente la structure spinelle du chromite de nickel dont la croissance se fait en épitaxie avec l'alliage (figure 3.13 (a) et (b)), comme dans le cas de l'alliage Ni-30Cr. Une image de l'interface entre une cristallite et la couche compacte (figure 3.13 (d)) met en évidence, d'une part, la structure du ferrite de nickel constituant les cristallites, et d'autre part, l'existence de relations d'épitaxie entre cette cristallite et la couche de chromite (figure 3.13 (c)).

Enfin les figures 3.13 (e) et (f) permettent de révéler la présence d'un nodule de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface entre le chromite et l'alliage, comme cela a été observé sur l'alliage Ni-30Cr exposé 66 heures (figure 3.8) et dont la présence peut correspondre aux ondulations de l'interface interne mises en évidence sur la figure 3.12 (e).

#### 1.2.4. Bilan des observations par MET

L'étude par MET de coupes transverses d'échantillons d'alliages Ni-30Cr et 690 exposés en milieu primaire à 325 °C a permis de mettre en évidence la similarité des couches d'oxyde formées sur ces alliages.

Celles-ci présentent une partie externe constituée de cristallites de ferrite de nickel de forme pyramidale, qui ont également été observées par MEB et dont la présence a déjà été mise en évidence par plusieurs auteurs [Mig98, Car02a, Pan02, Del04]. La présence d'hydroxyde de nickel au sein de la couche externe, sous la forme de petits agrégats disjoints, semble aussi cohérente avec les profils de composition réalisés sur plusieurs échantillons et l'image haute résolution obtenue sur l'échantillon d'alliage Ni-30Cr exposé 164 heures. La présence de cet hydroxyde au sein de la couche d'oxyde se formant sur les alliages à base nickel immergés en milieu de type primaire, a de plus été plusieurs fois proposée, à partir d'analyses par XPS, dans la littérature [Gar98, Car02a, Mac04a].

La couche d'oxyde protectrice est constituée d'une couche compacte de chromite mixte de nickel et de fer. Des nodules d'oxyde de chrome, dont plusieurs caractérisations montrent qu'ils sont constitués de chromine, semblent apparaître périodiquement à l'interface chromite / alliage. Si la présence de chromite mixte au sein de la couche d'oxyde a été proposée par plusieurs auteurs [Car02a, Car03, Pan02, Del04], son caractère protecteur n'avait pas été clairement mis en évidence dans les études antérieures. La présence d'une couche continue et protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui a été plusieurs fois proposée [Car02a, Pan02, Mac04a], de même que celle d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent [Car02a, Pan02, Del04], n'ont pas été observées dans le cadre de cette étude. Ces couches semblent ici remplacées par une dispersion de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface couche protectrice / alliage, l'existence de ces nodules n'ayant jamais été évoquée dans la littérature.

Des relations d'épitaxie ont pu être mises en évidence entre l'alliage et le chromite, mais aussi entre cet oxyde et les cristallites de ferrites de nickel. Ce type de relation, pouvant se transmettre de la matrice aux cristallites par deux relations d'épitaxie successives, peut expliquer l'apparition préférentielle des cristallites sur certains grains de l'alliage qui a été mise en évidence lors des observations par MEB et déjà évoquée par Gardey<sup>[Gar98]</sup>.

Les teneurs en cations de fer et de nickel dans le milieu d'essai, dont l'influence sur l'édification de la couche externe a été mise en évidence par MEB, jouent aussi un rôle sur la composition chimique du chromite mixte, comme le montre la présence de fer au sein de la couche formée sur l'échantillon d'alliage Ni-30Cr corrodé 858 heures.

Si les observations par MEB couplées aux analyses par MET permettent de généraliser la présence des cristallites de ferrites de nickel au sein de la couche externe se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire, la présence d'hydroxyde de nickel au sein de cette couche, ainsi que de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface couche protectrice / alliage n'a été mise en évidence que localement. Même si les différentes analyses par MET, réalisées sur deux alliages pour plusieurs durées d'immersion semblent cohérentes, il est intéressant, comme dans le cas des cristallites, de comparer ces observations locales à des analyses plus globales, représentatives d'une surface de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}^2$ .

Les résultats présentés au paragraphe suivant, obtenus par des techniques de spectroscopie induite par photons, vont permettre de discuter de la possibilité de généraliser les observations réalisées par MET, notamment concernant la présence d'hydroxyde de nickel au sein de la couche externe et de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dispersés à l'interface alliage / couche de chromite mixte.



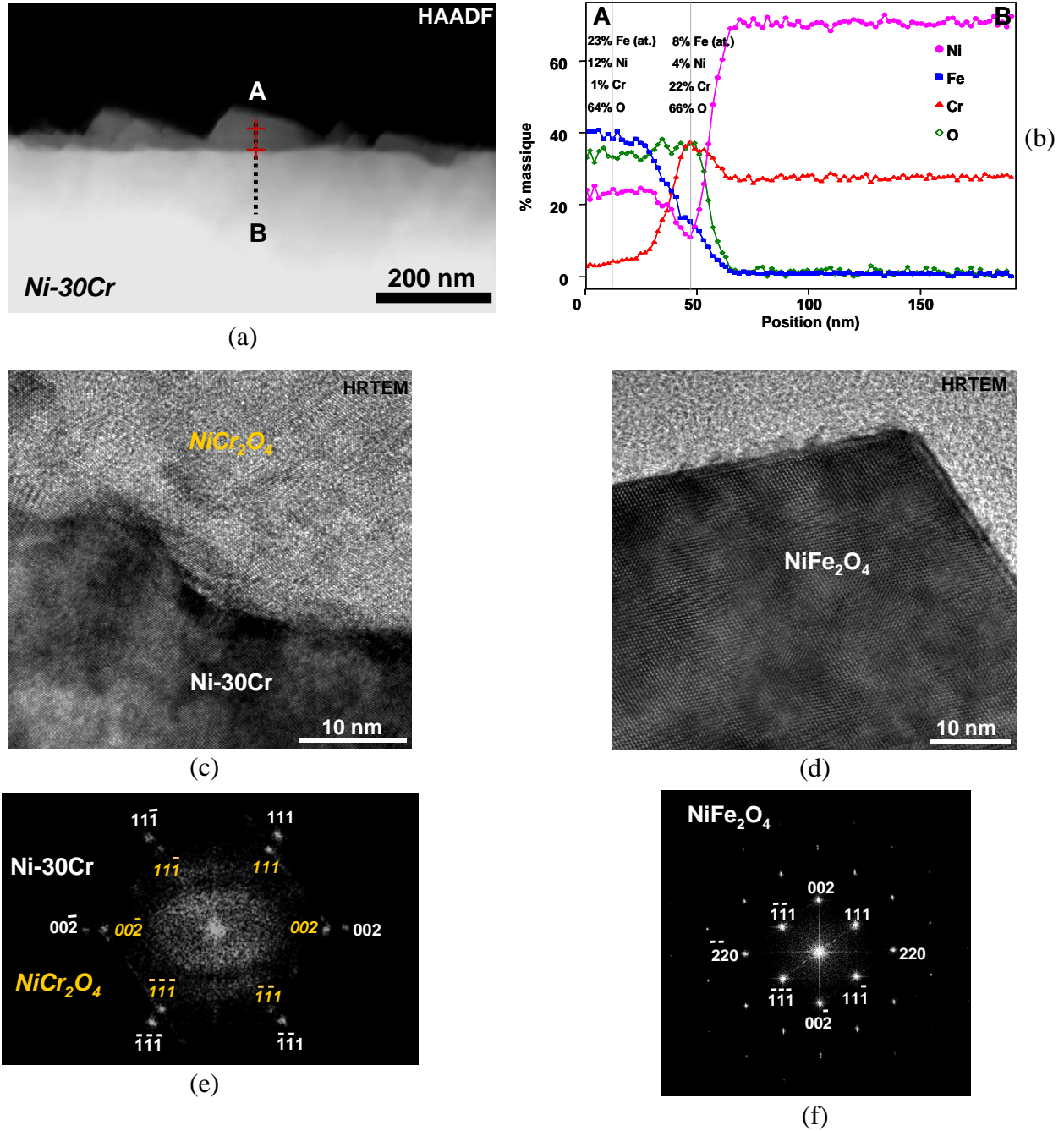


Figure 3.11 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr exposé 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) image en mode STEM-HAADF et (b) profil de composition par EDX associé ; (c) image en mode HRTEM de l'interface alliage / oxyde et (e) diffractogramme associé obtenu par transformée de Fourier, mettant en évidence des relations d'épitaxie du type  $(111)_{NiCr_2O_4} // (111)_{Ni-30Cr}$  et  $[011]_{NiCr_2O_4} // [011]_{Ni-30Cr}$  ; (d) image en mode HRTEM d'un cristallite d'oxyde externe et (f) diffractogramme associé obtenu par transformée de Fourier.

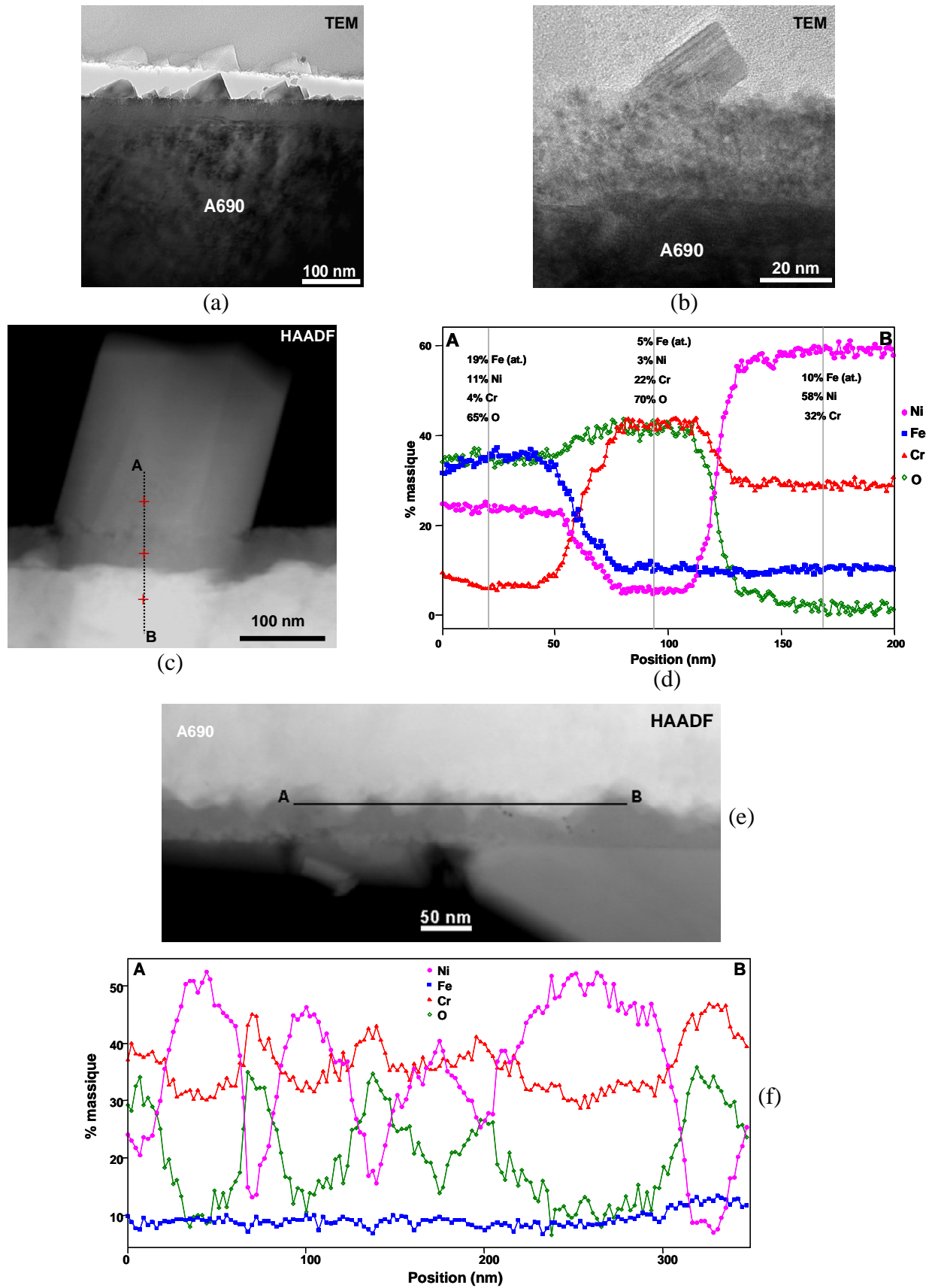


Figure 3.12 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage 690 exposé 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) et (b) images par MET, (c) et (e) images en mode STEM-HAADF et (d) et (f) profils de composition par EDX associés respectivement aux images (c) et (e).



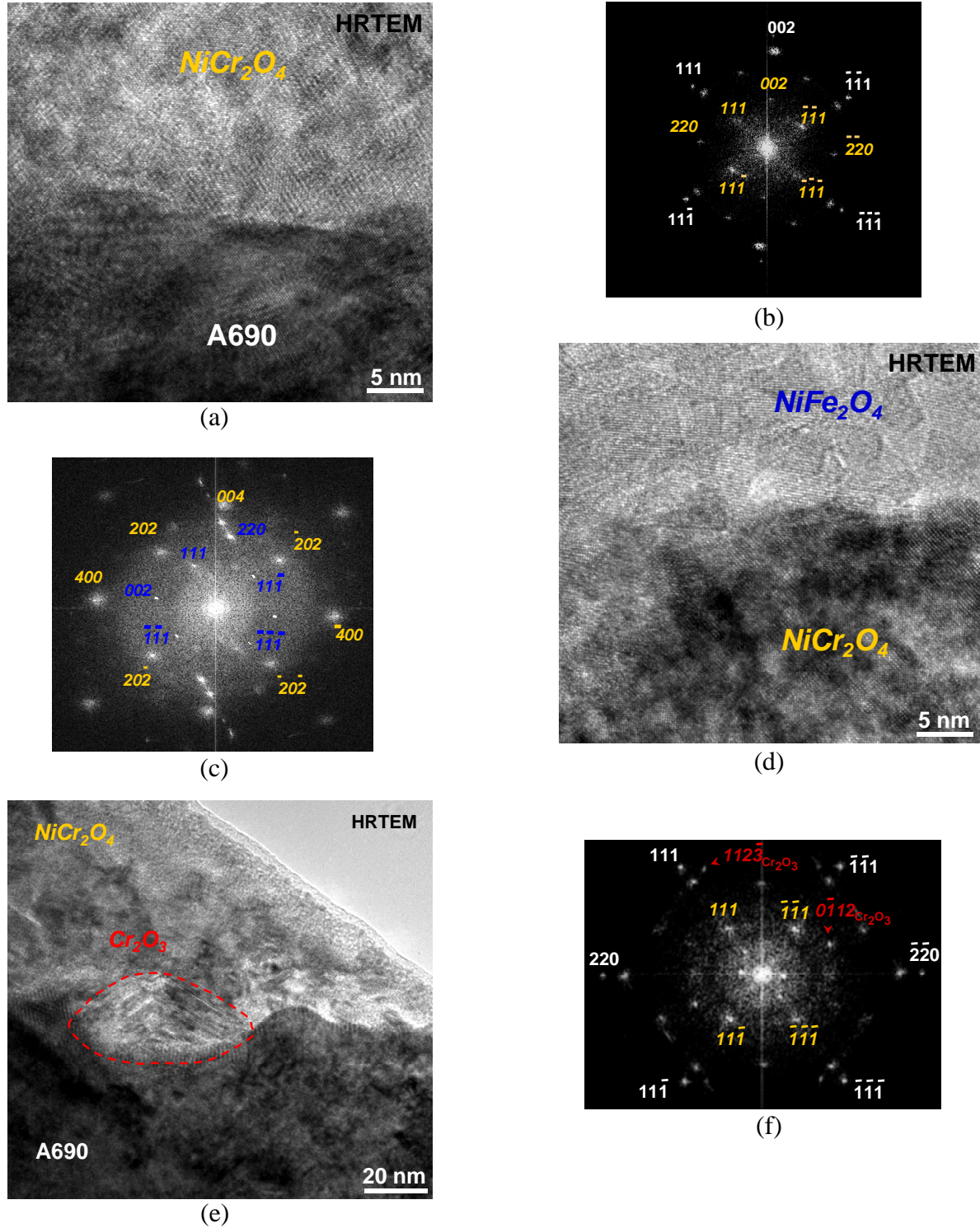


Figure 3.13 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage 690 exposé 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) image en mode HRTEM de l'interface alliage / oxyde et (b) diffractogramme associé obtenu par transformée de Fourier, mettant en évidence des relations d'épitaxie du type  $(111)_{\text{NiCr}_2\text{O}_4} // (111)_{\text{A690}}$  et  $[011]_{\text{NiCr}_2\text{O}_4} // [011]_{\text{A690}}$  ; (d) image en mode HRTEM de l'interface couche compacte / cristallite et (c) diffractogramme mettant en évidence des relations d'épitaxie du type  $(101)_{\text{NiCr}_2\text{O}_4} // (111)_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$  et  $[010]_{\text{NiCr}_2\text{O}_4} // [110]_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$  ; (e) image en mode HRTEM de l'interface alliage / oxyde et (f) diffractogramme associé.

## **2. Caractérisation des couches d'oxyde par spectroscopie photonique**

Les techniques photoélectrochimiques et l'analyse par XPS sont deux techniques spectroscopiques qui permettent d'accéder à des informations globales (la surface analysée est de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}^2$ ) sur la nature des couches d'oxyde formées. Les informations accessibles par ces deux techniques sont de natures différentes.

L'analyse par XPS permet d'accéder à la composition chimique de la couche d'oxyde sur une profondeur de l'ordre de 10 nm depuis l'interface externe. Cette technique permet de plus l'étude de la nature des liaisons chimiques engagées par les différents éléments et apporte donc des renseignements sur la nature des oxydes présents au voisinage de la surface de la couche.

La PEC et la MPEC ne renseignent pas sur la composition chimique de la couche, toutefois, connaissant la nature des éléments la constituant, des corrélations entre les largeurs de bande interdite mesurées et la nature des oxydes présents peuvent être établies. Des informations, concernant le type de semiconduction des différents oxydes constituant la structure multicouche (PEC) et la répartition surfacique de certains de ces oxydes (MPEC), peuvent également être obtenues. Enfin, dans le cas des couches d'oxyde formées en milieu primaire (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur), les profondeurs usuelles de pénétration des photons, aux longueurs d'ondes utilisées (comprises entre 200 et 600 nm), et de la zone de charge d'espace <sup>[Mor80]</sup>, pour les potentiels de polarisation appliqués (quelques centaines de millivolts), permettent une analyse de la totalité de l'épaisseur des multicouches.

### **2.1. Caractérisation des phases par PEC et MPEC**

L'étude photoélectrochimique des couches d'oxyde se formant lors de la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire à 325 °C est réalisée à l'aide des dispositifs expérimentaux décrits en annexe 3. Elle présente trois objectifs :

- corréler les largeurs de bande interdite (gap) mesurées par PEC à la nature des différents oxydes constituant la structure multicouche,
- déterminer par cette technique le type de semiconduction des oxydes présents,
- étudier la répartition surfacique de ces différents oxydes lorsque leur gap est techniquement accessible avec le montage de MPEC (de 2,4 à 3,7 eV).

L'évolution du photocourant en fonction de l'énergie du rayonnement incident présente des pics caractéristiques des oxydes présents, émergeant lorsque cette énergie est égale à la largeur de la bande interdite d'un des oxydes constituant la couche. Pour pouvoir corréler les largeurs de bande interdite mesurées à la nature des différents oxydes, il est nécessaire de connaître au préalable le gap de ceux qui sont susceptibles de se former.

### 2.1.1. Quelques données préliminaires concernant les gaps des oxydes

#### 2.1.1.1. Gaps des oxydes de nickel, chrome et fer recensés dans la littérature

Les valeurs de gap, recensées dans la littérature, des différents oxydes susceptibles de se former lors de la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire sont indiquées dans ce paragraphe. Le gap est dit direct (respectivement indirect) lorsque la transition, de la bande de valence à la bande de conduction, directe (respectivement indirecte) est permise. Le type de transformée linéaire permettant la mesure de la largeur de bande interdite (comme indiqué en annexe 3) dépend de la nature de la transition électronique (directe ou indirecte). Cette information peut être discriminante si deux oxydes présentent des gaps très proches mais des transitions électroniques de natures différentes. Lorsque la littérature en fait mention, la nature de la transition ainsi que le type de semiconduction des oxydes étudiés sont également précisés.

La magnétite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , n'est pas un semiconducteur au sens propre. La conduction électronique n'a pas lieu via des bandes de conduction ou de valence mais par saut d'un état électronique localisé vers un autre <sup>[Ant03, Jen04]</sup>. Cet oxyde est quasiment conducteur, le gap équivalent à ce phénomène de conduction par saut est de l'ordre de 0,2 à 0,5 eV <sup>[Jen02, Ant03]</sup> correspondant à une gamme de longueurs d'onde non étudiée dans ces travaux.

L'hématite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , présente un gap indirect d'environ 2 eV <sup>[Gin77, But78, Wou04b, Gal05]</sup> et est un semiconducteur de type n <sup>[DiQ94, Hak98, Pia04]</sup>.

L'oxyhydroxyde de nickel  $\beta\text{-NiOOH}$  (semiconducteur de type n) a une largeur de bande interdite indirecte  $E_g$  comprise entre 2,2 et 2,5 eV <sup>[Dag92, DiQ95, Wou96]</sup>.

La solution solide rhomboédrique  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  présente une contribution indirecte à environ 2,65 eV <sup>[Wou04b]</sup>.

La valeur du gap de l'hydroxyde de nickel  $\text{Ni(OH)}_2$  a été déterminée par Wouters <sup>[Wou96]</sup> à l'aide des travaux de Di Quarto *et al.* <sup>[DiQ95]</sup> reliant la masse volumique des oxydes et des hydroxydes de chrome à leurs largeurs de bande interdite. Cette approche lui a permis de calculer une valeur de  $E_g$  de 2,7 eV. De plus, les résultats expérimentaux de Carpenter *et al.* <sup>[Car89]</sup>, exploités par Wouters <sup>[Wou96]</sup>, ont permis à cet auteur de déterminer, à partir de données expérimentales, un gap indirect de 2,8 eV pour  $\text{Ni(OH)}_2$ .

L'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  présente deux contributions indirectes <sup>[Hen00]</sup> à 3,0 et 3,5 eV, il peut être semiconducteur de type p ou isolant (à la fois de type n et p) selon les cas <sup>[Sun90, Hen00, Gal05]</sup>.

$\text{NiO}$  présente un gap de l'ordre de 3,7 à 3,9 eV. Cette transition est directe et cet oxyde est typiquement un semiconducteur de type p <sup>[Dar81, Dag92, DiQ95, Wou96]</sup>.

Le gap du ferrite de nickel,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , a été calculé par Xu *et al.* <sup>[Xu05]</sup> à partir d'une approche *ab initio* permettant le calcul des interactions d'échange et de la densité d'état de cette structure cristalline. La valeur calculée par cette méthode est de l'ordre de 5 eV. Le gap de cet oxyde se situe à la limite des longueurs d'onde accessibles par PEC avec un flux de photons significatif et il ne pourra donc pas être étudié par cette technique.

Les valeurs de gap des chromites de nickel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et de fer  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ne sont pas recensées dans la littérature. La présence d'une couche continue de  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  sur les échantillons d'alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire, mise en évidence par MET sur coupe transverse rend intéressante la perspective d'étudier le chromite mixte par PEC. La largeur de bande interdite de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  peut être déterminée par PEC à condition de disposer d'un échantillon de référence de cet oxyde. L'étude expérimentale réalisée dans cet objectif est présentée au paragraphe suivant.

#### **2.1.1.2. Etude expérimentale des propriétés semiconductrices de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$**

La couche d'oxyde formée lors de l'oxydation sous air à 900 °C, pendant une durée de 3 heures, d'un échantillon d'alliage Ni-30Cr a été caractérisée par DRX comme constituée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (le protocole de préparation de l'échantillon et les résultats de l'analyse par DRX sont présentés en annexe 4). Les propriétés semiconductrices de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  étant connues [Hen00], cet échantillon est utilisé comme référence dans l'étude par PEC du caractère semiconducteur de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Les photocaractéristiques en énergie réalisées sur cet échantillon sont présentées sur la figure 3.14. L'évolution du photocourant avec l'énergie du rayonnement incident (figure 3.14 (a)) révèle deux contributions principales quel que soit le potentiel appliqué. Une première contribution de basse énergie présente un maximum de photocourant pour une énergie incidente d'environ 3,3 eV et semble ne pas dépendre du potentiel appliqué. Une seconde contribution de plus haute énergie semble en revanche évoluer avec la polarisation. Cette dernière se caractérise par un photocourant faible à une polarisation proche du potentiel d'abandon (70 mV/ECS). Son intensité augmente pour des polarisations anodique (270 mV/ECS) et cathodique (-130 mV/ECS) de 200 mV par rapport au potentiel d'abandon. Le photocourant maximum est observé pour un potentiel appliqué de -130 mV/ECS et pour une énergie incidente de l'ordre de 4,6 eV.

Il est également possible de remarquer, sur la figure 3.14 (a), qu'entre ces deux contributions principales, la transition est « continue » à polarisation anodique, la phase du photocourant restant stable sur la plage d'énergie couverte par les deux contributions (figure 3.14 (b)). *A contrario*, à polarisation cathodique, une inversion du signe de la phase (figure 3.14 (b)), correspondant à une inversion du signe du photocourant, est clairement observée pour une énergie incidente d'environ 4 eV. Le semiconducteur associé à la contribution de basse énergie suit donc un comportement de type n, tandis que dépendant de la polarisation, le semiconducteur associé à la contribution de plus haute énergie suit tantôt un comportement de type n, tantôt un comportement de type p. Ce semiconducteur présente donc le comportement typique d'un isolant (à la fois de type n et p).

Enfin, une troisième contribution, mineure, présentant un photocourant faible mais significatif, est enregistrée pour une gamme d'énergie comprise entre 2,2 et 3 eV (figure 3.14 (a)). Son intensité ne semble pas dépendre du potentiel appliqué et le signe de la phase du photocourant (figure 3.14 (b)) est cohérent avec une semiconduction de type n.

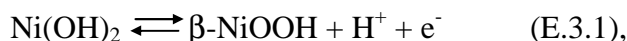
La figure 3.15 présente les transformées mathématiques (présentées en annexe 3) indirectes,  $(I_{ph} \times h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ , et directes,  $(I_{ph} \times h\nu)^2 = f(h\nu)$ , de l'évolution du photocourant en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Ces transformées, outre la nature de la transition électronique responsable du photocourant, permettent de déterminer le gap des différentes phases contribuant à l'apparition de celui-ci. Il peut être noté ici qu'une quatrième

contribution est mise en exergue. En effet, quatre contributions, trois indirectes et une directe, sont mises en évidence sur les figures 3.15 (a) et (b).

La première contribution de basse énergie (figures 3.14 (a)), correspond à une transition indirecte dont le gap est de 3,0 eV (figures 3.15 (a)). En accord avec les résultats publiés par Henry *et al.* <sup>[Hen00]</sup> et le diffractogramme réalisé sur cet échantillon (présenté en annexe 4), cette contribution est attribuée à la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cet oxyde étant ici semiconducteur de type n.

La deuxième contribution de plus haute énergie, présentant un comportement proche d'un isolant, correspond à une transition directe, dont le gap est d'environ 4,1 eV (figures 3.15 (b)). Le caractère isolant de l'oxyde associé à cette contribution est par ailleurs confirmé la photocaractéristique en potentiel, réalisée pour une énergie incidente de 4,4 eV et présentée sur la figure 3.16. Cette contribution, non référencée dans la littérature, est attribuée à la présence de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mise en évidence sur cet échantillon par DRX (annexe 4).

Deux transitions indirectes, pour des énergies incidentes d'environ 2,2 et 2,8 eV, sont mises en évidence sur la figure 3.15 (a), et correspondent respectivement aux troisième et quatrième contributions, ces dernières étant *a priori* impossible à séparer sur le spectre en énergie présenté sur la figure 3.14 (a). Pourtant, les seuls oxydes mis en évidence par DRX sur cet échantillon sont Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les données présentées au paragraphe précédent montrent que la contribution à 2,8 eV peut correspondre à la présence de Ni(OH)<sub>2</sub> <sup>[Wou96]</sup>. Toutefois, celui ci n'est pas stable à 900 °C. De plus, la quantité d'hydroxyde doit être suffisamment faible pour être inférieure à la limite de détection de la DRX mais pas à celle de l'analyse par PEC. Cet hydroxyde peut être apparu lors de l'immersion de l'échantillon dans l'électrolyte basique (pH de 8) utilisée pour les mesures par PEC (annexe 3). Dans ce cas, la présence de Ni(OH)<sub>2</sub> est également cohérente avec l'attribution de la seconde transition indirecte (2,2 eV) à la présence  $\beta$ -NiOOH <sup>[Dag92, DiQ95, Wou96]</sup>. En effet, l'oxydation de Ni(OH)<sub>2</sub> en  $\beta$ -NiOOH lors d'une polarisation anodique, suivant la réaction :



a déjà été mentionnée dans plusieurs études pour un potentiel appliqué de l'ordre de 300 mV/ECS <sup>[Mad83, Lar90, Wru93]</sup>.

Si l'origine des deux contributions mineures et leur attribution peuvent être discutées, les deux contributions principales ont pu être attribuées sans ambiguïté à partir des données de la littérature et de l'analyse par DRX sous incidence rasante réalisée préalablement sur cet échantillon. Ces résultats ont permis de mettre en évidence une transition directe à environ 4,1 eV caractéristique de l'oxyde NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

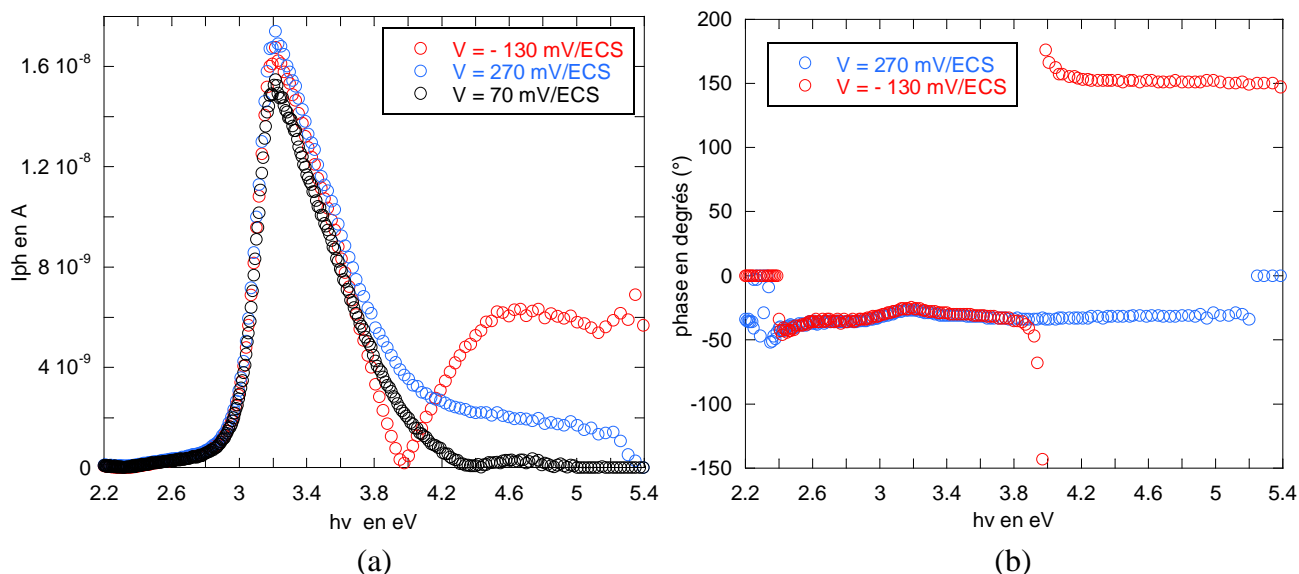


Figure 3.14 : Photocaracteristiques en energie obtenues sur un echantillon d'alliage Ni-30Cr oxyde 3 heures à 900 °C sous air, (a) evolutions du photocourant ( $I_{ph}$ ), en valeur absolue, en fonction de l'energie du rayonnement incident ( $h\nu$ ) au potentiel d'abandon et pour des polarisations anodique et cathodique, (b) evolutions de la phase de  $I_{ph}$  en fonction de  $h\nu$  pour des polarisations anodique et cathodique.

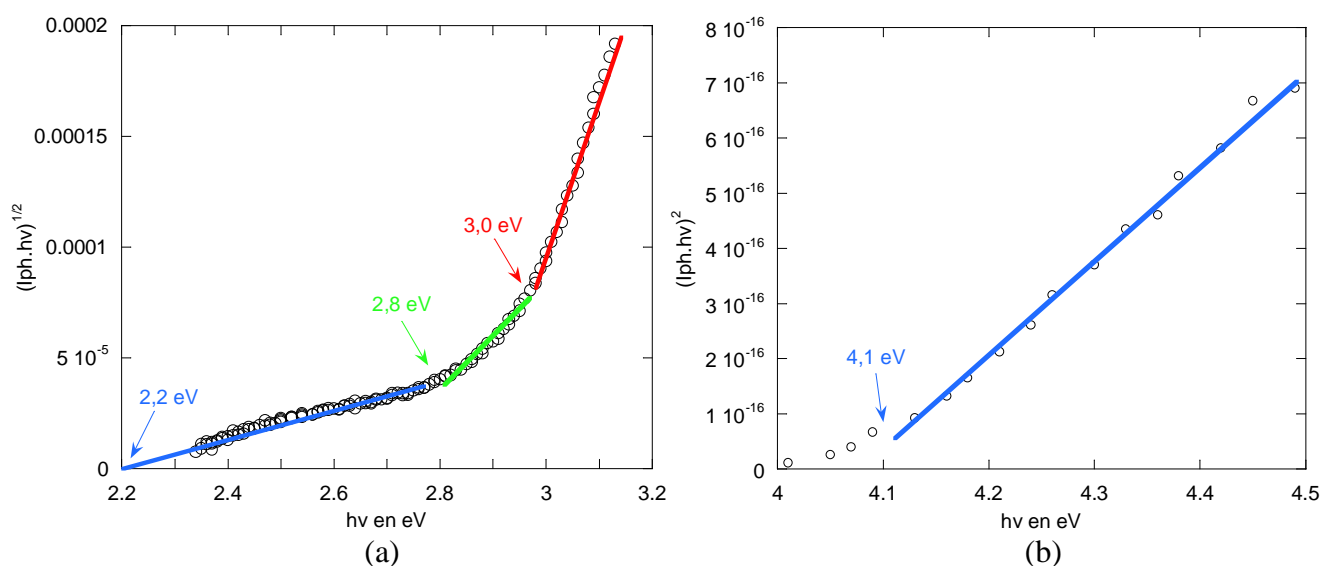


Figure 3.15 : Transformees (a) indirecte,  $(I_{ph} \times h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ , et (b) directe,  $(I_{ph} \times h\nu)^2 = f(h\nu)$ , de la photocaracteristique en energie, obtenue pour une polarisation cathodique (figure 3.14 (a)), sur un echantillon d'alliage Ni-30Cr oxyde 3 heures à 900 °C sous air, mettant en evidence les gaps des differents semiconducteurs contribuant à l'intensité du photocourant.

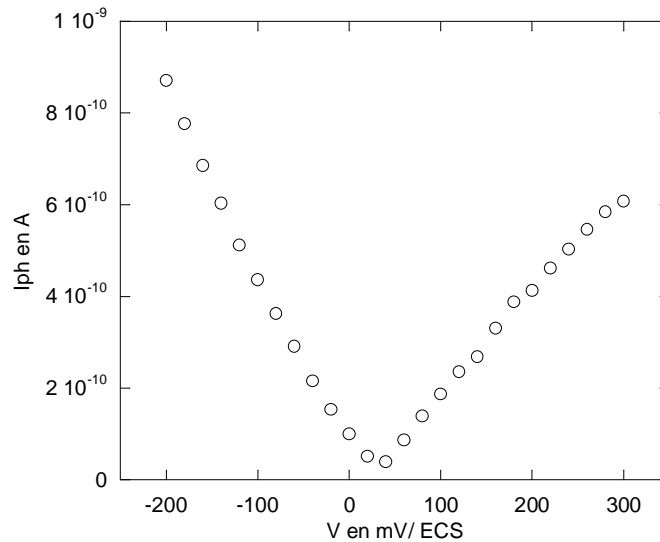


Figure 3.16 : Photocaractéristique en potentiel réalisée sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr oxydé 3 heures à 900 °C sous air, traduisant l'évolution du photocourant avec le potentiel appliqué, pour une énergie incidente de 4,4 eV, mettant en évidence le caractère à la fois semiconducteur de types p et n de la contribution associée.

Sur la base des données, concernant différents oxydes de nickel, chrome et fer, qui viennent d'être présentées, les résultats, issus de l'étude des propriétés semiconductrices des couches d'oxyde se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire, vont être discutés dans les paragraphes suivants.

### 2.1.2. Corrélation entre oxydes présents et gap mesurés

#### 2.1.2.1. Contributions mises en évidence sur les alliages 690 et Ni-30Cr exposés 858 heures

Les photocaractéristiques en énergie obtenues sur ces deux échantillons sont présentées sur la figure 3.17. Quelle que soit la nature de l'alliage, aucun photocourant significatif n'émerge du bruit de fond lorsque l'échantillon est polarisé cathodiquement (-300 mV/ECS). En revanche, pour une polarisation anodique (450 mV/ECS) un photocourant apparaît sur les deux échantillons. Ce type de comportement est cohérent avec la présence d'oxydes semiconducteurs de type n au sein de la couche d'oxyde formée sur ces alliages.

L'évolution du photocourant avec l'énergie incidente, pour une polarisation anodique, révèle *a priori* trois contributions sur l'échantillon d'alliage 690 exposé en milieu de type primaire (figure 3.17 (a)). Le sommet de la contribution principale est observé pour une énergie d'environ 4,5 eV. Une seconde contribution, dont l'intensité maximale apparaît pour une énergie de l'ordre de 3,5 eV, est également mise en évidence. Enfin, un photocourant plus faible est enregistré sur une gamme d'énergie comprise entre de 2,2 et 3 eV, mettant en évidence une contribution mineure.

Sur la figure 3.17 (b), des contributions identiques semblent être mises en évidence sur l'échantillon d'alliage Ni-30Cr immergé durant 858 heures, même si deux différences peuvent être soulignées. La contribution dont le maximum se situe autour de 3,5 eV est moins intense que sur l'échantillon d'alliage 690, et une contribution supplémentaire semble apparaître pour une énergie incidente supérieure à 5 eV. En réalité, le flux de photons



incidents est très faible au delà de cette énergie et lorsque les photocaractéristiques sont ramenées à flux de photon constant (voir annexe 3), il apparaît parfois des artefacts, lorsque le photocourant brut et le bruit de fond sont du même ordre de grandeur, comme c'est le cas sur ce spectre.

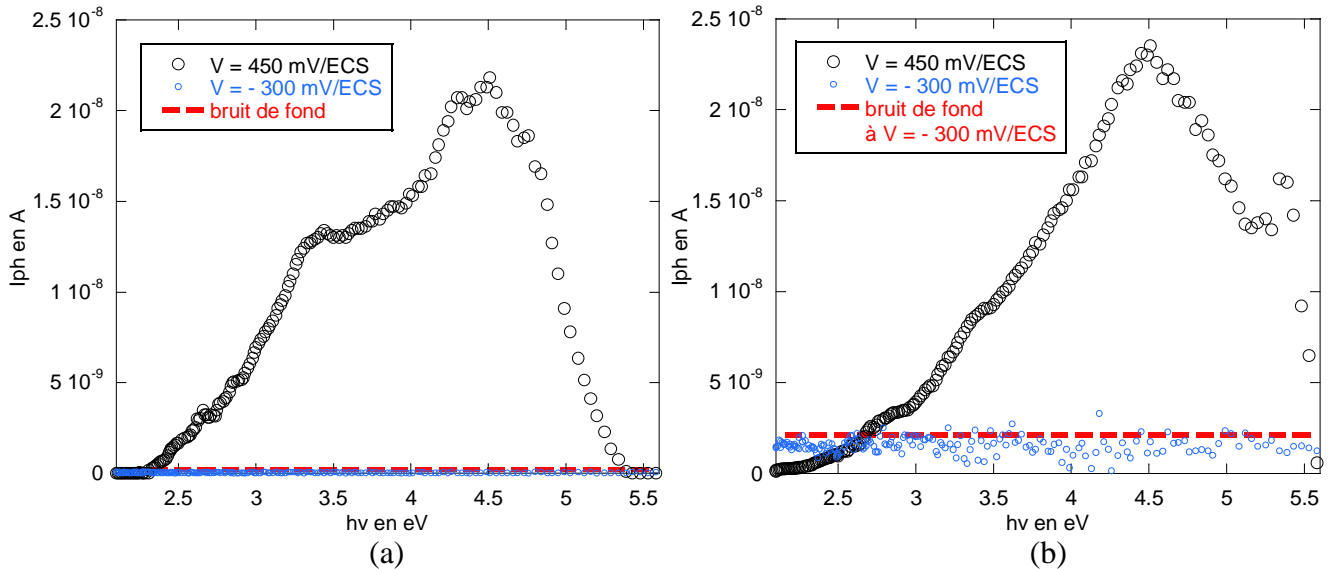


Figure 3.17 : Evolution du photocourant en fonction de l'énergie du rayonnement incident, pour des échantillons d'alliages (a) 690 et (b) Ni-30Cr corrodés 858 heures à 325 °C en milieu de type primaire, polarisés anodiquement et cathodiquement par rapport au potentiel d'abandon (de l'ordre de 0 mV/ECS).

Les figures 3.18 et 3.19 présentent les transformées indirectes (a) et directes (b) des photocaractéristiques en énergie obtenues en polarisation anodique et présentées sur la figure 3.17. Au moins deux transitions indirectes, correspondant à des gaps d'environ 2,2 et 2,8 eV, sont mises en évidence sur la figure 3.18 (a). Par analogie avec le cas présenté au paragraphe 2.1.1.2, ces contributions peuvent être attribuées à la présence d'hydroxyde et d'oxyhydroxyde de nickel. Si la présence de ces deux contributions est étonnante dans le cas de l'alliage Ni-30Cr exposé à 900 °C sous air, dans le cas de l'alliage 690 corrodé en milieu primaire, la présence d'hydroxyde de nickel au sein de la couche est cohérente avec les résultats obtenus lors des observations par MET sur coupe transverse (présentées au paragraphe 1.2 de ce chapitre).

Concernant la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ni-30Cr exposé 858 heures, la figure 3.19 (a) met également en évidence une transition indirecte à environ 2,1 eV, pouvant là aussi correspondre à la présence d'oxyhydroxyde de nickel, mais il est difficile de conclure quant à la présence ou l'absence, d'une seconde transition indirecte entre 2,6 et 2,8 eV, en raison du faible rapport signal sur bruit (figure 3.17 (b)). Toutefois, l'existence d'une ou plusieurs contributions, entre 2,1 et 2,8 eV, est compatible avec la présence d'hydroxydes de nickel plus ou moins complexes.

La figure 3.18 (a) montre également une transition indirecte à 3,0 eV, qui est aussi observée sur l'échantillon d'alliage Ni-30Cr exposé 858 heures, présentant de plus une transition supplémentaire à 3,5 eV (figure 3.19 (a)). Ces transitions sont bien connues dans la littérature et correspondent à la présence, au sein de la couche formée sur les alliages 690 et Ni-30Cr, de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Sun90, Hen00].



Les figures 3.18 (b) et 3.19 (b) mettent en évidence une transition directe correspondant à un gap d'environ 4,1 eV. Pour ces deux alliages, les observations par MET ont révélé la présence d'une couche continue de chromite mixte de nickel et de fer. Il a de plus été mis en évidence que  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  présente lui aussi un gap direct à 4,1 eV. La contribution directe mise en évidence sur les couches d'oxyde formées en milieu de type primaire peut donc être attribuée à la présence du chromite mixte, la substitution du fer au nickel dans cette structure spinelle n'ayant a priori qu'une influence limitée sur la largeur de la bande interdite.

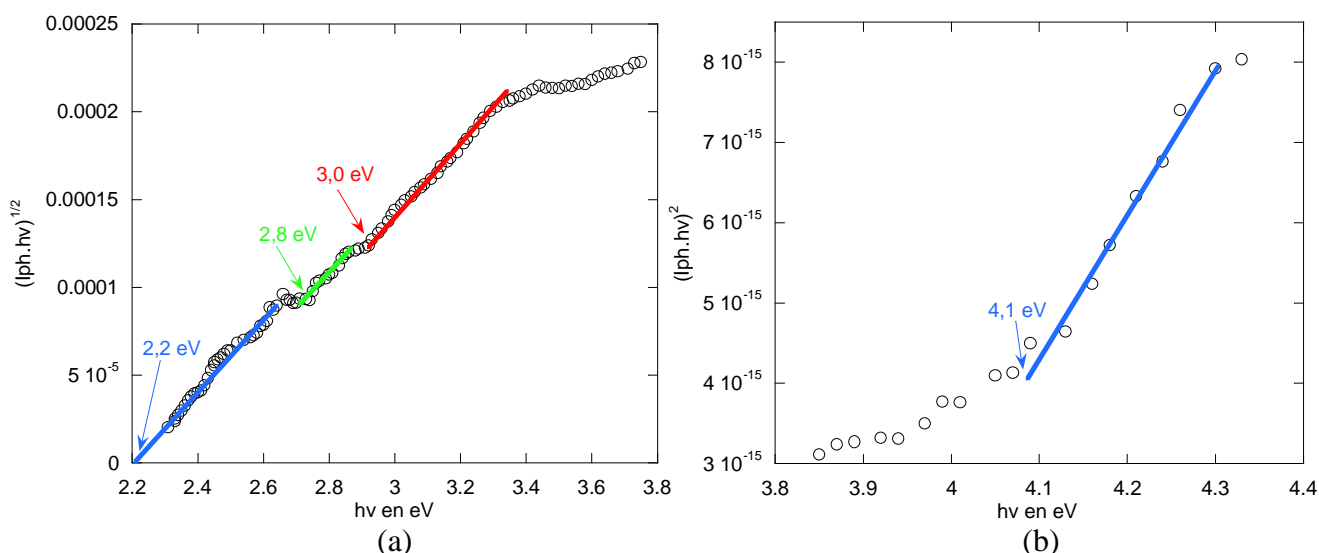


Figure 3.18 : Transformées (a) indirecte et (b) directe, de la photocaractéristique en énergie, obtenue pour une polarisation anodique (figure 3.17 (a)), sur un échantillon d'alliage 690 corrodé 858 heures à 325 °C en milieu de type primaire, mettant en évidence les différentes transitions contribuant à l'intensité du photocourant.

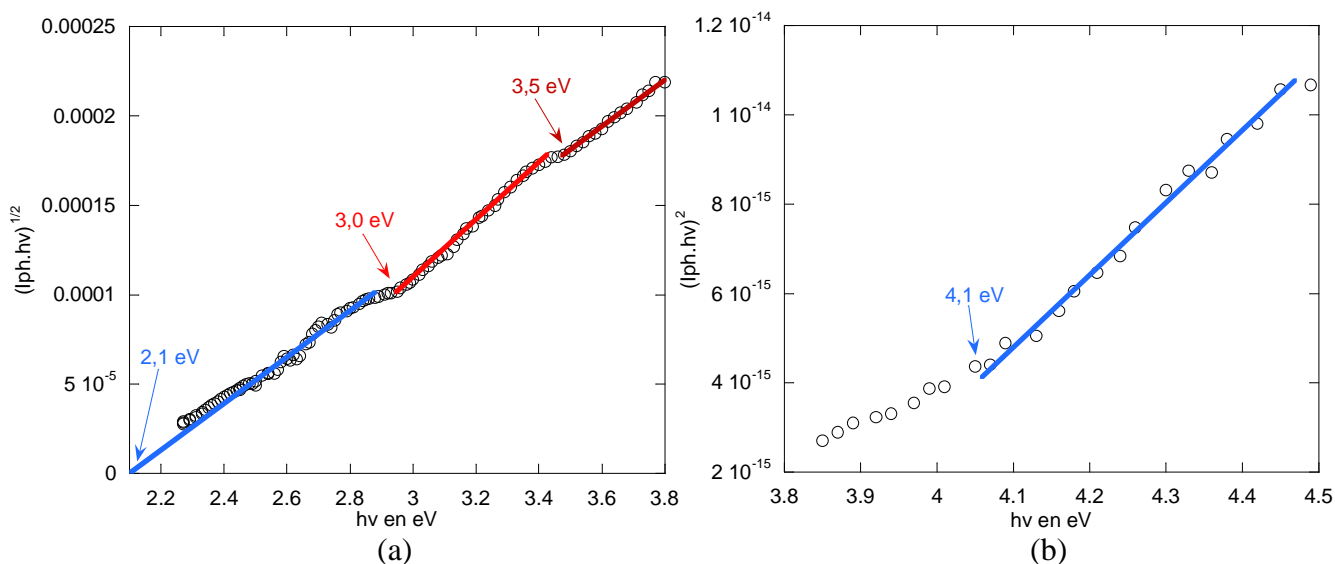


Figure 3.19 : Transformées (a) indirecte et (b) directe, de la photocaractéristique en énergie, obtenue pour une polarisation anodique (figure 3.17 (b)), sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr corrodé 858 heures à 325 °C en milieu de type primaire, mettant en évidence les différentes transitions contribuant à l'intensité du photocourant.

### 2.1.2.2. Comparaison des photocaractéristiques obtenues sur les alliages 600, 690 et Ni-30Cr

Les photocaractéristiques en énergie, réalisées pour un potentiel appliqué de 450 mV/ECS, sur des échantillons d'alliages 600, 690 et Ni-30Cr immergés 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C, sont présentées sur la figure 3.20. Sur cette figure est également représentée l'évolution du photocourant avec l'énergie du rayonnement incident, dans le cas d'une polarisation cathodique, pour un échantillon d'alliage Ni-30Cr oxydé 3 heures à 900 °C sous air. Ces spectres sont normalisés au maximum d'intensité du photocourant afin de pouvoir être comparés.

Dans le cas des couches d'oxyde formées en milieu de type primaire (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur), pour les potentiels de polarisation appliqués (quelques centaines de millivolts), des porteurs sont photogénérés et collectés sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche d'oxyde [Mor80]. L'intensité du photocourant dépend du taux de porteurs photogénérés, qui lui-même dépend de la quantité de matière illuminée. Il en résulte que qualitativement, l'intensité relative d'une contribution rend compte de la quantité d'oxyde associé, contribuant à l'intensité du photocourant.

Dans le cas de l'alliage Ni-30Cr oxydé sous air, l'oxyde majoritaire est  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figure 3.20 (a)). La couche est aussi constituée de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et d'une très faible quantité d'hydroxyde de nickel, probablement formé lors des caractérisations par PEC. En revanche, pour les couches d'oxyde formées en milieu primaire, les contributions associées aux hydroxydes de nickel plus ou moins complexes (entre 2,2 et 3 eV) sont plus significatives (figure 3.20 (b), (c) et (d)), et semblent dans ce cas représentatives des conditions d'exposition. En milieu aqueux hydrogéné à haute température, les couches d'oxyde formées sur les alliages à base nickel sont majoritairement composées de  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ . La présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au sein de la couche a aussi été mise en évidence sur les échantillons d'alliage 690 (b) et Ni-30Cr (c) exposés 858 heures, le spectre obtenu sur l'alliage 600 (d) étant trop bruité pour conclure à la présence ou l'absence de cet oxyde.

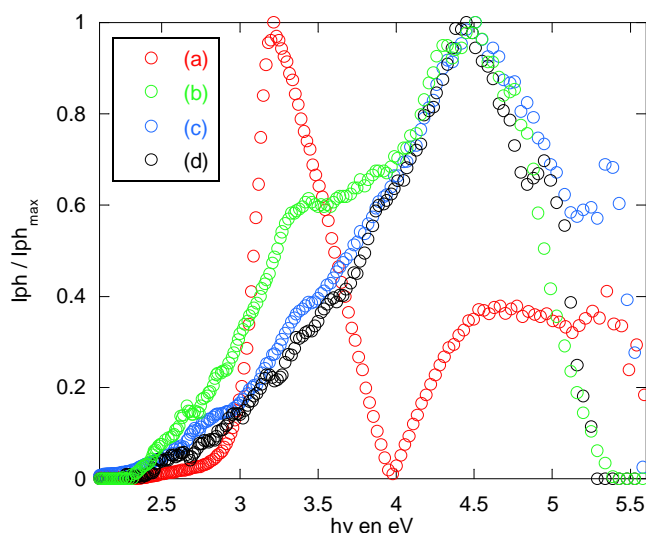


Figure 3.20 : Comparaison de photocaractéristiques en énergie normalisées au maximum de photocourant, (a) alliage Ni-30Cr oxydé 3 heures à 900 °C sous air et polarisé cathodiquement, (b) alliage 690, (c) alliage Ni-30Cr et (d) alliage 600 exposés 858 heures en milieu de type primaire et polarisé anodiquement.

Les résultats obtenus par PEC quant à la nature des oxydes constituant la couche formée en milieu de type primaire sur les alliages à base nickel sont cohérents avec les observations réalisées par MET sur coupe transverse. L'étude par PEC est par nature moins discriminante que les observations par MET, mais présente l'avantage d'être représentative d'une surface analysée importante (0,8 cm<sup>2</sup>), permettant ici la généralisation d'observations locales de la couche, en termes de nature des oxydes, à une échelle représentative du phénomène de corrosion uniforme.

Pour faciliter l'identification des différents oxydes par PEC, cette technique a jusqu'ici été appliquée à des échantillons exposés 858 heures en milieu de type primaire afin d'étudier une couche qui soit la plus épaisse possible, dans l'objectif de maximiser le nombre de porteurs photogénérés et par suite le rapport signal sur bruit. Des résultats obtenus sur l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire à 325 °C, pour des durées comprises entre 48 et 858 heures, sont présentés au paragraphe suivant.

### 2.1.2.3. Evolution des contributions avec la durée d'exposition

Afin de maximiser le rapport signal sur bruit, la constante de temps de la détection synchrone, qui fixe le nombre de périodes comptabilisées dans la mesure (voir annexe 3), est prise égale à 10 secondes. Dans ces conditions, il est impossible d'enregistrer une photocaractéristique en énergie en une durée raisonnable. Il est toutefois possible de n'enregistrer que quelques plages du spectre. L'intensité du photocourant a donc été enregistrée sur une gamme de longueurs d'onde incidentes de 10 nm encadrant l'énergie correspondant au maximum d'intensité des trois contributions principales mises en évidences sur l'échantillon d'alliage 690 exposé 858 heures.

Ainsi, la figure 3.21 présente l'évolution relative de l'intensité maximale des contributions associées aux oxyhydroxydes ou hydroxydes de nickel (2,8 eV), à Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5 eV) et à Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4,4 eV), normalisée au maximum de photocourant enregistré (I<sub>ph<sub>max</sub></sub>), en fonction de la durée d'immersion des échantillons.

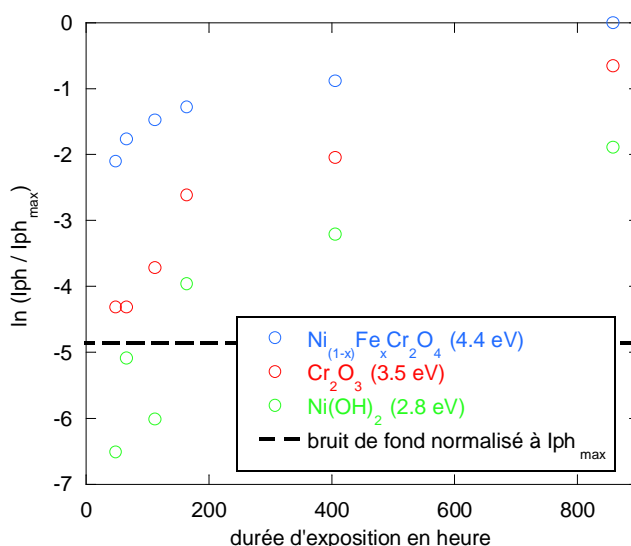


Figure 3.21 : Evolution relative de l'intensité maximale, des contributions associées aux oxyhydroxydes ou hydroxydes de nickel (2,8 eV), à Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5 eV) et à Ni<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4,4 eV), normalisée à I<sub>ph<sub>max</sub></sub> (obtenu pour une énergie incidente de 4,4 eV et une durée d'immersion de 858 heures), en fonction de la durée d'exposition d'échantillons d'alliage 690 en milieu de type primaire à 325 °C.

Les contributions associées à la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  sont significatives quelle que soit la durée d'exposition, montrant que la présence de ces deux oxydes au sein de la couche protectrice ne semble pas dépendre de l'avancement. Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec les observations réalisées par MET pour différentes durées d'immersion (paragraphe 1.2). En revanche, la présence d'hydroxyde de nickel n'est pas significative avant une durée de 164 heures ce qui peut s'expliquer soit par l'absence de cet oxyde, soit par la présence d'une quantité trop faible pour que l'intensité de la contribution associée émerge du rapport signal sur bruit. Enfin, quelle que soit la nature de l'oxyde considéré, une augmentation de l'intensité avec la durée d'immersion est observée, traduisant qualitativement une augmentation des quantités d'oxyde formées.

### 2.1.3. Propriétés semiconductrices des oxydes

Les photocaractéristiques en potentiel, correspondant aux oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ , ont été réalisées sur l'échantillon d'alliage 690 exposé 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C, et sont présentées sur la figure 3.22. L'évolution du photocourant avec le potentiel est caractéristique du caractère semiconducteur de type n des oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  formés en milieu de type primaire, ce qui confirme les résultats pressentis suite à l'absence de photocourant mise en évidence pour une polarisation cathodique de ce même échantillon, sur la figure 3.17 (a). Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Szklarska-Smialowska *et al.* [Szk90] mettant en évidence une couche d'oxyde globalement semiconducteur de type n à la surface de l'alliage 600 exposé en milieu aqueux hydrogéné à haute température.

Il est possible de remarquer qu'à haute température,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est parfois caractérisé comme isolant [Gal05] (à la fois semiconducteur de types n et p). De même, il a été montré au paragraphe 2.1.1.2. que le spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formé sous air à 900 °C est également isolant. Ce changement de type de semiconduction peut être rapproché de la diminution du pouvoir oxydant en milieu aqueux hydrogéné par rapport à un milieu gazeux riche en oxygène. Dans le cas de la croissance d'une couche d'oxyde en régime pur de diffusion, à faible pouvoir oxydant, c'est la composante de type n, indépendante de l'activité de l'oxygène [Sar00], qui est favorisée.

L'allure des courbes en potentiel présentées sur la figure 3.22 peut également être discutée. La couche d'oxyde est polycristalline et contient les défauts structuraux tels que des joints de grains ou des dislocations. Ces défauts se comportent comme des états localisés dans le gap et jouent le rôle de centres de recombinaisons pour les porteurs de charge [Bro84, Wou07]. D'après le modèle de Marfaing [Mar84], la croissance du photocourant, observée sur la figure 3.22, depuis son potentiel d'apparition (environ -250 mV/MSE pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et -400 mV/MSE pour le chromite mixte) est caractéristique d'un semiconducteur contenant une forte quantité de défauts métallurgiques et donc d'oxydes présentant des densités significatives de défauts structuraux.

Le type de semiconduction des hydroxydes de nickel n'a pas été caractérisé mais les résultats présentés sur la figure 3.17 (a) sont cohérents avec une semiconduction de type n. De même, les oxydes formés sur l'alliage Ni-30Cr exposé 858 heures en milieu de type primaire étant de même nature que ceux formés sur l'alliage 690, au vue de la figure 3.17 (b), il est raisonnable de conclure que ceux-ci présentent le même type de semiconduction.

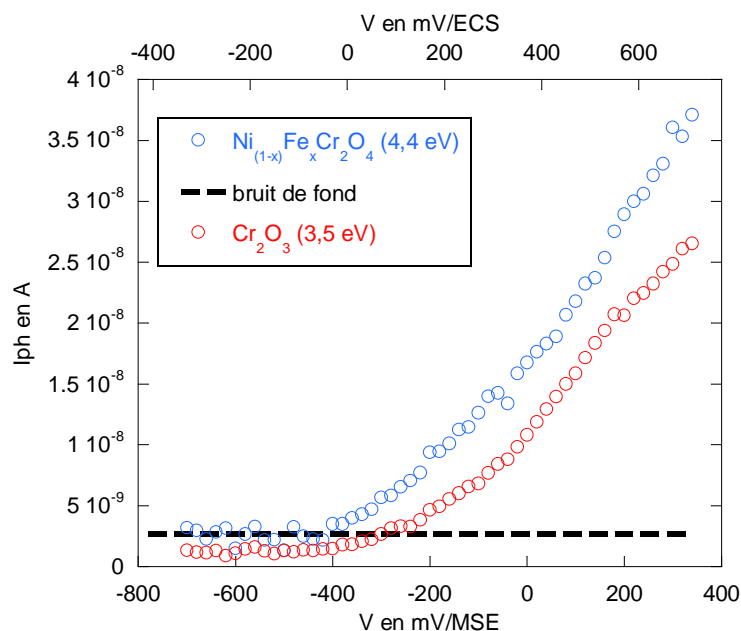


Figure 3.22 : Photocaractéristiques en potentiel réalisées sur un échantillon d'alliage 690 exposé 858 heures en milieu de type primaire, traduisant l'évolution du photocourant avec le potentiel appliqué, pour des énergies incidentes de 3,5 eV et 4,4 eV, mettant en évidence le caractère semiconducteur de type n des contributions associées.

#### 2.1.4. Répartition surfacique des oxydes

L'utilisation de la MPEC (présentée en annexe 3), via la réalisation d'image en photocourant, permet d'accéder à la répartition surfacique des oxydes, à conditions que leurs gaps soient techniquement accessibles. Dans le cadre de ces travaux, la tête laser du montage ne permet d'étudier que la répartition de la chromine et des hydroxydes de nickel.

Les images en photocourant présentées sur la figure 3.23 ont été réalisées sur des échantillons d'alliages 690 exposés en milieu de type primaire à 325 °C. Elles sont obtenues pour une longueur d'onde incidente de 351 nm ( $h\nu = 3,5$  eV) et sont donc représentatives de la répartition surfacique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . L'intensité moyenne du photocourant augmente avec la durée d'immersion, traduisant une augmentation de la quantité de chromine formée (figures 3.23 (a), (b) et (c)). Hormis dans le cas de l'échantillon d'alliage 690 exposé durant 66 heures (a), les images en photocourant ((b) et (c)) sont continues sur toute la surface analysée, traduisant une répartition quasiment homogène de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , même si quelques fluctuations dans l'intensité du photocourant, sur une image donnée, traduisent la présence d'hétérogénéités, soit en terme de taux de défauts au sein de l'oxyde, soit en terme de quantité.

Les observations par MET ayant mis en évidence la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , à l'interface alliage / chromite mixte, sous la forme de nodules, les images en photocourant présentés sur la figure 3.23 permettent de conclure à une répartition quasiment uniforme de ces nodules, leur nombre par unité de surface augmentant avec la durée d'exposition.

Une image en photocourant a aussi été réalisée pour une longueur d'onde incidente de 351 nm sur un échantillon d'alliage 600 exposé 858 heures en milieu de type primaire (figure 3.24). La figure 3.24 (a) présente une image optique de la zone sur laquelle est réalisée l'image en photocourant (figure 3.24 (b)), révélant la microstructure de l'alliage 600 sous-jacent à la couche d'oxyde. Même si l'amplitude des fluctuations du photocourant reste faible,

ces images révèlent la présence de chromine au sein de la couche formée sur cet alliage (ce qui n'avait pas pu être clairement établi par PEC), mais aussi un lien entre la germination ou la croissance des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et l'orientation cristalline des grains de la matrice.

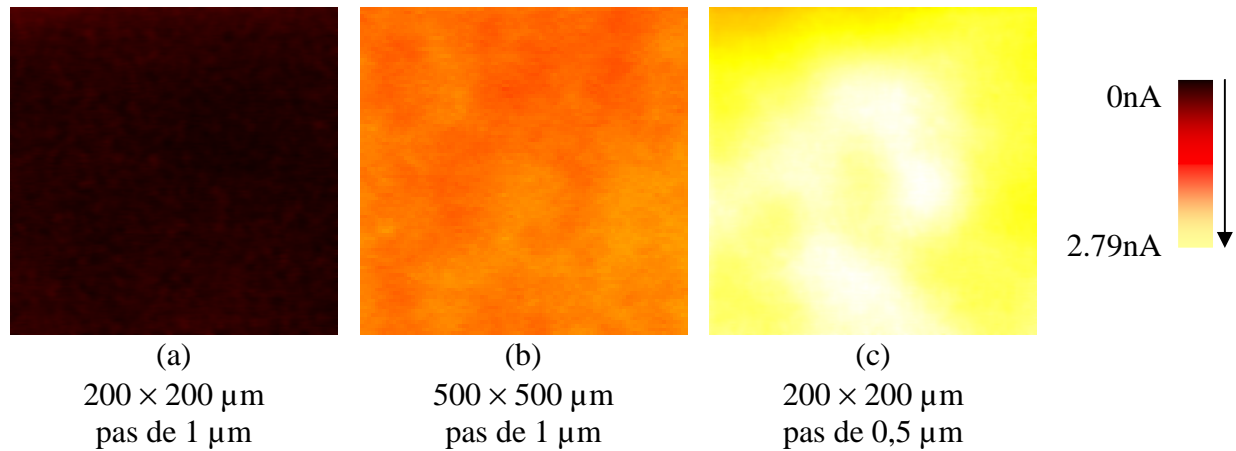


Figure 3.23 : Images en photocourant, de la couche d'oxyde formée sur des échantillons d'alliage 690 exposés en milieu de type primaire à 325 °C, durant (a) 66 heures, (b) 406 heures et (c) 858 heures, réalisées pour un potentiel appliqué de 50 mV/MSE et une longueur d'onde incidente de 351 nm ( $h\nu = 3,5$  eV) sous une puissance de 20 mW.

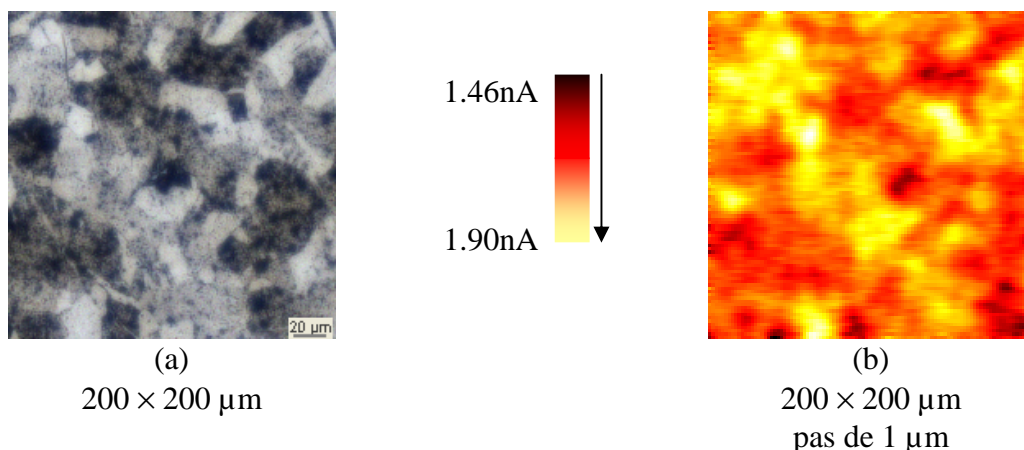


Figure 3.24 : Images optique (a) et en photocourant (b), de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage 600 exposé 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C, réalisée pour un potentiel appliqué de 50 mV/MSE et une longueur d'onde incidente de 351 nm ( $h\nu = 3,5$  eV) sous une puissance de 20 mW.

La répartition surfacique des oxyhydroxydes ou hydroxydes de nickel a été étudiée sur l'alliage 690 exposé 858 heures. Une image en photocourant a été réalisée pour une longueur d'onde incidente de 454,5 nm ( $h\nu = 2,7$  eV), caractéristique de la répartition des oxydes associés aux contributions de basse énergie (figure 3.25). L'observation d'un photocourant continu sur l'ensemble de l'image montre que ces hydroxydes sont présents sur toute la surface de la couche d'oxyde, toutefois, les fluctuations significatives d'intensités sur cette image mettent en évidence leur répartition inhomogène.

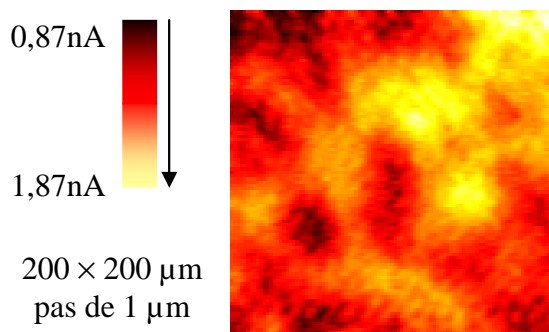


Figure 3.25 : Image en photocourant de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage 690 exposé 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C, réalisée pour un potentiel appliqué de 50 mV/MSE et une longueur d'onde incidente de 454,5 nm ( $h\nu = 2,7$  eV) sous une puissance de 25 mW.

### 2.1.5. Bilan des caractérisations par PEC et MPEC

L'étude par PEC et MPEC d'échantillons d'alliages Ni-30Cr et 690 exposés en milieu primaire à 325 °C a permis de confirmer la similarité, mise en évidence par MET, des couches d'oxyde formées sur ces alliages, et d'étendre cette similarité au cas de l'alliage 600.

En permettant l'étude de surface représentative d'un phénomène de corrosion uniforme, les techniques photoélectrochimiques amènent à confirmer et compléter des résultats mis en évidence localement par MET. Cette technique ne permet toutefois pas d'étudier les cristallites de ferrites de nickel en raison du gap trop élevé de cet oxyde (environ 5 eV) [Xu05].

La présence de deux oxydes,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  a pu être mise en évidence quelle que soit la durée d'exposition des échantillons en milieu de type primaire. Par analogie avec les observations par MET, le chromite mixte peut être décrit comme formant une couche continue et protectrice. La répartition quasiment uniforme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , révélée par MPEC, et sa présence sous la forme de nodules à l'interface alliage / chromite, comme cela a été montré lors de l'étude par MET, conduisent à proposer une dispersion homogène des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface interne, à l'échelle des images en photocourant (de l'ordre du dixième de  $\text{mm}^2$ ). Toutefois, des liens entre l'orientation cristallographique des grains de l'alliage 600 et la croissance des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été mis en exergue par MPEC, ce type de relation pouvant expliquer les faibles hétérogénéités observées sur les images en photocourant.

La présence d'oxyhydroxydes (pouvant résulter de l'oxydation des hydroxydes [Mad83, Lar90, Wru93]) ou d'hydroxydes de nickel semble également avoir été mise en évidence. Leur répartition a été étudiée par MPEC et ceux-ci semblent couvrir la surface de manière hétérogène. De plus, ils n'apparaissent clairement par PEC qu'à partir d'une durée d'exposition de 164 heures. La présence de ces hydroxydes est globalement cohérente avec les profils de composition par EDX et une image en mode HRTEM réalisés lors de l'étude par MET (figure 3.10). Par analogie avec ces résultats, il semble que ces hydroxydes se trouvent sous la forme de petits cristallites ou agrégats, en surface de la couche protectrice de chromite mixte. Toutefois, si la présence des hydroxydes de nickel n'est significative qu'après 164 h par PEC, les profils de composition par EDX semblent les révéler dès 66 heures d'exposition. L'étude par XPS qui va être présentée au paragraphe suivant permettra de conclure quant à l'existence éventuelle d'une période d'incubation avant l'apparition de ces hydroxydes.



Enfin, cette étude a permis de montrer que la chromine, le chromite mixte de fer et de nickel et les oxyhydroxydes ou hydroxydes de nickel formés en milieu de type primaire sont des semiconducteurs de type n. De plus, au vue des photocaractéristiques en potentiel, les oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  présentent des densités de défauts métallurgiques (tels que des joints de grains ou dislocations) significatives, leur comportement étant éloigné de celui du semiconducteur idéal [Mar84, Wou07]. L'intérêt de ces deux dernières informations sera discuté en détails dans le chapitre 4.

## 2.2. Etude des liaisons chimiques par XPS

Comme cela a été discuté dans le premier chapitre, l'utilisation de l'XPS, lors des études antérieures, conduit invariablement à la proposition d'une couche d'oxyde constituée d'hydroxyde de nickel et parfois de chrome, et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Mc179, Ang93, Gar98, Car02a, Mac04a]. Pourtant, dans plusieurs de ces travaux, la présence de ferrite ou chromite de nickel a été mise en évidence par DRX sous incidence rasante [Car02a], ou des cristallites de ferrite de nickel caractéristiques ont été observées par MEB [Gar98, Mac04a]. De plus, que ce soit dans la littérature [Car02a, Mac04a] ou dans le cadre de ces travaux, l'hydroxyde de nickel est caractérisé comme un constituant de la couche externe, alors que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est constitutif de la couche protectrice, l'étude par MET présentée au paragraphe 1 de ce chapitre ayant mis en évidence sa localisation à l'interface oxyde / alliage. L'observation d'hydroxyde de nickel et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par XPS implique donc nécessairement l'observation des oxydes spinelles de type ferrite ou chromite. L'objectif de cette étude XPS est donc double.

Il consiste en premier lieu à caractériser l'influence de la présence des oxydes spinelles sur les niveaux énergétiques  $2p_{3/2}$  du chrome et du nickel, ainsi que sur le niveau  $1s$  de l'oxygène. Dans cette optique, une revue bibliographique de l'interprétation de ces niveaux énergétiques associée à la présence de différents oxydes ou hydroxydes, ainsi qu'une étude expérimentale d'échantillons de référence ont été réalisées. L'ensemble des données collectées est récapitulé dans les tableaux A.5.1, A.5.2 et A.5.3 figurant en annexe 5.

Dans un second temps, les résultats de cette étude préalable seront utilisés lors de l'interprétation des spectres obtenus sur un échantillon de chrome « pur » et des échantillons d'alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire, dans l'objectif de vérifier, d'une part que les résultats obtenus par MET, PEC et XPS concernant la nature des oxydes sont corrélés ; et d'autre part, que l'hydroxyde de nickel, qui semble avoir été identifié par PEC et MET, est bien présent au sein de la couche externe, mais également si son apparition se fait après un temps d'incubation.

Le niveau énergétique  $2p_{3/2}$  du fer ne sera pas étudié car l'utilisation de l'aluminium comme source de rayons X entraîne une superposition de la raie Auger  $L_3M_{23}L_{45}$  du nickel à ce niveau énergétique [Mac04a]. L'exploitation, en termes de nature des liaisons chimiques engagées, du niveau  $2p_{1/2}$  du fer, est rendue difficile car peu de données ont été recensées dans la littérature, ce niveau pourra toutefois être traité dans un objectif de quantification.



## 2.2.1. Données préliminaires concernant la décomposition des spectres obtenus par XPS

### **2.2.1.1. Décompositions des niveaux énergétiques $2p_{3/2}$ du chrome et du nickel et 1s de l'oxygène recensées dans la littérature**

#### 2.2.1.1.1. Considérations générales

Sur les spectres obtenus par XPS, les pics associés au chrome et au nickel métallique sont asymétriques. En effet, simultanément à l'émission d'un photoélectron issu d'un niveau de cœur, se produit une excitation des électrons de conduction des états occupés vers les états inoccupés, avec la création de paires électron-trou <sup>[MiD98]</sup>. Dans ce cas, les photoélectrons ayant contribué à la création des paires électron-trou sont émis avec une énergie cinétique inférieure à celle du pic principal. Dans le cas d'un conducteur électronique, ces énergies d'excitation sont faibles (de l'ordre de quelques dixièmes d'eV) et ne conduisent pas à l'apparition de pics résolus mais entraînent une asymétrie du pic principal vers les hautes énergies de liaison.

Les pics des oxydes et hydroxydes de chrome et de nickel sont en revanche toujours symétriques, puisque dans le cas de composés semiconducteurs, la création de paires électron-trou impliquent des transitions à travers la bande interdite (de l'ordre de quelques eV) qui donnent naissance à des pics de pertes d'énergies nettement résolus du pic principal. Toutefois, l'analyse de composés semiconducteurs pose le problème des effets de charge dus aux variations de conductivité des échantillons. Ces effets sont susceptibles d'induire un décalage en énergie des pics de l'ensemble du spectre. Afin de rendre compte de l'influence de ce phénomène sur les énergies de liaisons mesurées, celles-ci sont en général référencées à l'énergie de liaison du niveau 1s du carbone (dont le pic, résultant de la contamination, est toujours observé à la surface des échantillons ayant été en contact avec l'atmosphère), prise égale à 285,0 eV.

Il est également nécessaire de préciser que sur l'ensemble des spectres présentés dans la suite de ce chapitre, la soustraction du bruit de fond est réalisée à l'aide de la méthode de Shirley <sup>[Mac04a]</sup>.

#### 2.2.1.1.2. Décomposition du niveau énergétique $2p_{3/2}$ du nickel

La décomposition du niveau de cœur  $2p_{3/2}$  du nickel est rendue complexe par l'apparition de pics satellites s'ajoutant à la structure primaire du spectre <sup>[Mac04a]</sup>. La photoémission d'un électron de cœur est équivalente, vis-à-vis des électrons de valence, à une augmentation de la charge du noyau. La relaxation de cette perturbation conduit à une réorganisation des électrons de valence <sup>[Bri90]</sup>, qui prend la forme, dans le cas des métaux de transition comme le nickel, d'une excitation d'électrons vers l'orbitale 3d incomplète. Cette transition électronique, appelée shake-up, conduit à une perte d'énergie cinétique du photoélectron émis <sup>[MiD98]</sup>.

Le spectre du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel présente donc, outre le pic principal (aussi noté PP), un pic satellite de type shake-up (noté PS dans la suite). Cette structure à deux pics est caractéristique de l'environnement chimique du nickel et permet de différencier le nickel métallique des différents oxydes ou hydroxydes de nickel. Le tableau A.5.1 (figurant en annexe 5) recense les paramètres de décomposition du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel, publiés dans la

littérature ou mesurés à partir d'échantillons de référence, pour différents composés de cet élément. Afin de rendre ces données comparables, les énergies de liaison sont référencées à celle du niveau 1s du carbone (prise égale à 285,0 eV). Lorsque la valeur mesurée pour cette énergie de liaison (aussi notée  $E_l$ ) n'est pas indiquée dans la référence citée, cela est précisée dans le tableau A.5.1. La largeur à mi-hauteur des pics (aussi notée LMH) n'est pas un paramètre discriminant dans l'objectif de différencier plusieurs composés, dans la mesure où ce paramètre varie avec l'appareillage utilisé et les conditions expérimentales (notamment les effets de charge). En revanche, l'évolution relative de ce paramètre pour les différents pics d'un même composé est significative et il est possible de remarquer que la LMH est toujours plus élevée pour le pic satellite que pour le pic principal. Les énergies de liaison associées aux pics principaux et satellites, ainsi que les rapports de hauteur de ces pics, sont donc les trois seuls paramètres susceptibles de permettre la différenciation des oxydes et hydroxydes de nickel.

Les données publiées, concernant le nickel métallique, montrent qu'il existe quelques différences concernant l'énergie de liaison associée au pic satellite et le rapport entre l'intensité de ce pic et du pic principal, selon les études considérées [Mac04a, Gro06]. Dans le cas des couches d'oxyde formées sur les alliages à base nickel en milieu de type primaire, les résultats obtenus par PEC et MET mettent en évidence la présence d'au moins trois produits de corrosion composés de nickel (ferrite, chromite et hydroxyde). Or les résultats cités dans le tableau A.5.1 montrent qu'il y a recouvrement entre les pics caractéristiques des espèces oxydées et le pic satellite du nickel métallique, il est donc important de connaître les caractéristiques de ce pic aussi finement que possible. Celui-ci a par conséquent été étudié expérimentalement, comme cela est présenté au paragraphe 2.2.1.2.

L'oxyde de nickel, NiO, présente un triplet de pics caractéristiques [Mac04a, Gro06], qui le rend facilement identifiable.

Le cas des hydroxydes de nickel est plus complexe, en raison de l'influence du taux d'hydratation sur l'énergie de liaison des pics du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel, et a été étudié par Mansour *et al.* [Man96a, Man96b, Man96c]. Ces auteurs ne précisent toutefois pas la valeur du rapport d'intensité entre les pics satellites et principaux. Ce rapport a été évalué approximativement à partir des spectres publiés mais nécessite d'être confirmé par l'étude d'un échantillon de référence.

De plus, obtenir une bonne connaissance de ce rapport est primordial dans le cadre de cette étude. En effet, si peu de données ont été publiées concernant le chromite de nickel [Len86, LeC89, Slo99], celles-ci semblent montrer que la comparaison des rapports d'intensité des pics est la donnée la plus significative pour différencier le chromite des hydroxydes de nickel. Là encore, l'étude d'un échantillon de référence de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  s'avère nécessaire afin de vérifier les énergies de liaison de ce composé, car il n'est pas fait mention de l'énergie de liaison du carbone de contamination dans les publications relatives à cet oxyde.

Le cas du ferrite de nickel a également été peu étudié, mais les données concernant l'énergie de liaison de son pic principal [McI75, Len86] montrent que celle-ci est généralement plus faible que celle des autres composés, le rendant plus facilement identifiable, notamment en l'absence de NiO.

### 2.2.1.1.3. Décomposition du niveau énergétique $2p_{3/2}$ du chrome

La décomposition de ce niveau de cœur est elle aussi compliquée par l'apparition de structures multiples. L'existence de ces structures, appelées multiplets de spin, s'expliquent par les interactions d'échange entre le trou laissé par le photoélectron émis (ici, du niveau  $2p$ ) et les électrons désappariés de la bande de valence ( $3d$ ) [Mid98]. Dans un cas simple, comme l'interaction entre une orbitale  $1s$  ionisée et un électron non apparié d'une orbitale  $2s$ , le nombre de pics composant la structure multiple du spectre résulte directement du nombre de couplages entre spins possibles [Mid98] (2, parallèle ou antiparallèle), la composante de haut spin apparaissant à une énergie de liaison plus faible.

Le nombre théorique de pics apparaissant sur le spectre découle directement de la multiplicité des états énergétiques finaux. Dans le cas des interactions entre les orbitales  $2p$  et  $3d$ , comme pour les composés de  $Cr^{3+}$ , les influences, du champ cristallin sur la dégénérescence de l'orbitale  $3d$  et des couplages entre les moments angulaire et orbital [Bri90], conduisent à une grande variété des états finaux dont le nombre a été calculé, dans le cas de plusieurs cations, dont le chrome trivalent, par Gupta *et al.* [Gup74, Gup75].

La résolution en énergie des spectres obtenus par XPS ne permet généralement pas de décomposer la structure multiple d'un niveau de cœur par autant de pics qu'il existe d'états énergétiques finaux [Gro04] prédits par les calculs de Gupta *et al.* [Gup74, Gup75]. Le choix du nombre de pics utilisés dans la décomposition doit donc être cohérent avec l'allure générale et la résolution en énergie du spectre, tout en étant au maximum égal à la multiplicité des états finaux [Bie04, Gro04].

Le niveau de cœur  $2p_{3/2}$  du chrome trivalent est ainsi décomposé, selon les auteurs et la nature du composé, soit par un pic unique symétrique [Mac04a], soit par un pic asymétrique [Hal91, Gro95], soit par une structure multiple composée de 3 à 5 pics [Pra96, Bie04]. Pour différents composés de cet élément, une liste non exhaustive, des paramètres de décomposition de ce niveau énergétique, publiés dans la littérature ou mesurés à partir d'échantillons de référence, est présentée dans le tableau A.5.2 (présenté en annexe 5).

Le pic associé au chrome métallique présente une énergie de liaison suffisamment faible [Mac04a, Bie04] pour ne pas interférer avec la décomposition du spectre associé au chrome trivalent.

Quels que soient les travaux recensés, le pic associé à la présence de  $Cr(OH)_3$  est symétrique et ne présente pas de structure multiple [Mac04a, Bie04]. Le cas de  $Cr_2O_3$  et des chromites est en revanche différent. Si les spectres associés à ces oxydes sont parfois traités à l'aide d'un pic unique symétrique [LeC89, Slo99, Mac04a], les résultats publiés par Biesinger *et al.* [Bie04] montrent qu'une décomposition à l'aide d'un multiplet de spin permet de rendre compte de l'asymétrie observée sur ce niveau de cœur par plusieurs auteurs [Hal91, Gro95, Pra96, Bie04].

La structure utilisée par Biesinger *et al.* [Bie04] comporte de 4 à 5 pics. Les écarts entre les énergies de liaison des deux principaux pics (tableau A.5.2), associés à  $Cr_2O_3$  ou aux chromites, sont assez faibles (de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV), et, dans le cas où l'échantillon analysé contient un mélange de ces deux oxydes, il est peu probable d'arriver à différencier ces deux structures à l'aide de ce paramètre. Le paramètre le plus discriminant pour identifier ces oxydes semble être le rapport d'intensité entre le pic 3 et le pic 2 (défini dans le tableau A.5.2), qui est plus faible pour les chromites que pour  $Cr_2O_3$ .

Toutefois, la résolution en énergie de l'appareil utilisé dans cette étude est de l'ordre de 0,3 eV et la décomposition à cinq pics d'une structure dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 3 à 4 eV semble peu significative dans ces conditions. En revanche, comme cela sera discuté au paragraphe 2.2.1.2, l'asymétrie du pic se prête bien à une décomposition à 3 pics. La diminution du nombre de pics utilisés dans la décomposition de ce niveau de cœur conduit nécessairement à une modification des énergies de liaison sur lesquelles les pics sont centrés et des rapports de surface de ces pics. Dans ce contexte, deux échantillons de référence, un de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et un de chromite de nickel, seront analysés.

#### 2.2.1.1.4. Décomposition du niveau énergétique 1s de l'oxygène

Dans le cas du niveau de cœur 1s de l'oxygène, la décomposition du spectre obtenu par XPS ne nécessite pas l'utilisation de structures multiples et chaque pic correspond à un environnement chimique donné. Le tableau A.5.3 (figurant en annexe 5) résume les paramètres de décomposition de ce niveau énergétique, publiés dans la littérature ou mesurés à partir d'échantillons de référence, correspondant aux études des oxydes ou hydroxydes de nickel et chrome présentées dans les tableaux A.5.1 et A.5.2.

L'énergie de liaison associée au pic caractéristique de l'oxygène dans les oxydes apparaît comme quasiment indépendante de la nature de l'oxyde [McI75, LeC89, Slo99, Mac04a, Bie04]. Dans certains travaux [Bie04], un second pic, attribué à la présence de radicaux hydroxyles adsorbés en surface, est observé à plus haute énergie de liaison. Le pic associé à l'oxygène dans les hydroxydes semble lui aussi indépendant de leur nature [Man96a, Man96b, Man96c, Mac04a]. La valeur de son énergie de liaison, ainsi que la possibilité que ce pic soit confondu avec celui des radicaux hydroxyles adsorbés peuvent toutefois prêter à discussion au vue des données recensées [Mac04a, Bie04]. Ce point pourra être éclairci à partir des données obtenues sur les échantillons de référence, qui sont présentées au paragraphe 2.2.1.2. Enfin, il est possible de remarquer que dans le cas des hydroxydes hydratés [Man96b, Man96c, Bie04], la présence d'un pic à haute énergie de liaison, caractéristique de l'oxygène dans la molécule d'eau, peut être un élément d'identification de ces structures.

#### 2.2.1.2. Etude expérimentale de la décomposition des niveaux énergétiques $2p_{3/2}$ du chrome et du nickel et 1s de l'oxygène

Dans l'objectif de mieux cerner les paramètres nécessaires à la décomposition des spectres obtenus par XPS, relatifs aux principaux oxydes rencontrés lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire, quatre échantillons de référence ont été étudiés. Si le spectre du nickel métallique a été obtenu sur un échantillon d'alliage 690 non oxydé, les spectres de référence de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été enregistrés sur des échantillons spécifiques dont les caractéristiques figurent en annexe 4.

Il est à noter que les énergies de liaison, indiquées dans les tableaux A.5.1, A.5.2 et A.5.3, sont référencées à celle du carbone de contamination, prise égale à 285,0 eV, dans l'objectif de faciliter la comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude et ceux publiés dans la littérature.

En revanche, les spectres expérimentaux sont présentés sans correction des effets de charge, l'énergie de liaison, mesurée expérimentalement, du carbone de contamination étant systématiquement précisée dans la légende associée.

#### 2.2.1.2.1. Nickel métallique

Le spectre du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel métallique a été obtenu après abrasion d'un échantillon d'alliage 690 jusqu'à disparition de l'oxyde natif et est présenté sur la figure 3.26, les paramètres de décomposition figurant dans le tableau A.5.1.

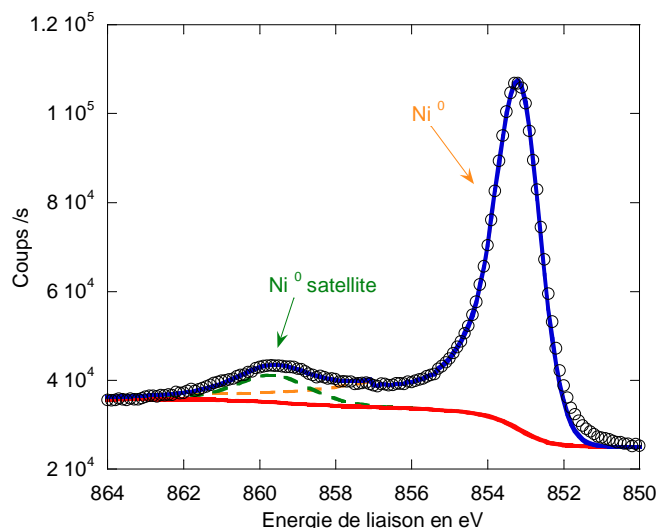


Figure 3.26 : Spectre du niveau de cœur  $2p_{3/2}$  du nickel métallique obtenu sur un échantillon d'alliage 690, sans correction des effets de charge ( $El_{C1s} = 285,6$  eV).

Ces paramètres sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [Mac04a, Gro06] et seront utilisés pour la décomposition des spectres obtenus à partir des échantillons exposés en milieu de type primaire.

#### 2.2.1.2.2. Hydroxyde de nickel

Un échantillon d'hydroxyde de nickel a été préparé par oxydation anodique d'un échantillon de nickel pur, suivant le protocole présenté en annexe 4. La couche d'hydroxyde formée sur cet échantillon est toutefois trop fine pour être analysée par DRX sous incidence rasante. Les spectres des niveaux  $2p_{3/2}$  du nickel et  $1s$  de l'oxygène sont présentés sur la figure 3.27, les paramètres de décomposition figurant dans les tableaux A.5.1 et A.5.3.

La décomposition du niveau de cœur du nickel (figure 3.27 (a)) est en très bon accord avec les paramètres publiés par Mansour [Man96a] (tableau A.5.1) concernant la phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. L'absence du pic associé à la présence d'eau sur la figure 3.27 (b) est cohérente avec la formation de cette structure non hydratée qui est la forme stable de l'hydroxyde de nickel dans les conditions expérimentales de préparation de l'échantillon [Del96]. Il peut de plus être remarqué que l'énergie de liaison associée à l'oxygène sous la forme hydroxyde est plus élevée que celle reportée par Mansour [Man96a] (tableau A.5.3). Cette étude expérimentale permet aussi de fixer avec précision la valeur du rapport d'intensité entre pics satellite et principal (0,28) qui est un paramètre discriminant dans l'objectif de différencier les hydroxydes des structures spinelles à partir du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel.

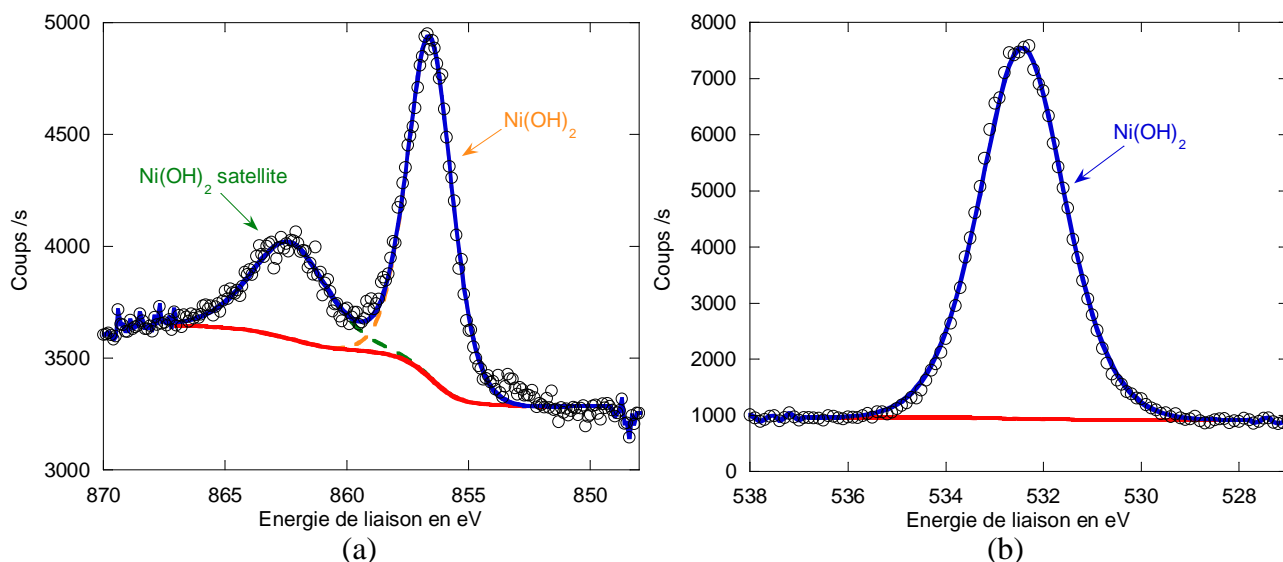


Figure 3.27 : Spectres des niveaux de cœur 2p<sub>3/2</sub> du nickel (a) et 1s de l'oxygène (b), obtenus sur un échantillon d'hydroxyde de nickel (préparé suivant le protocole indiqué en annexe 4), sans correction des effets de charge ( $El_{C1s} = 285,4$  eV).

#### 2.2.1.2.3. Chromite de nickel

Les spectres des niveaux 2p<sub>3/2</sub> du nickel et du chrome, ainsi que du niveau 1s de l'oxygène, obtenus sur une poudre de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dont les caractéristiques figurent en annexe 4, sont présentés sur la figure 3.28, les paramètres de décomposition figurant quant à eux dans les tableaux A.5.1, A.5.2, et A.5.3. Les effets de charge dus à l'utilisation d'un échantillon semiconducteur sous la forme de poudre sont assez significatifs ( $El_{C1s} = 287,2$  eV) mais ne perturbent pas la décomposition des spectres présentés sur la figure 3.28.

Le spectre du niveau de cœur du nickel (figure 3.28 (a)) permet, d'une part, d'obtenir les paramètres de décomposition (tableau A.5.1) associés à la présence de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, qui n'avaient pas été établis clairement, en termes d'énergie de liaison, à partir des données de la littérature. D'autre part, si ces données confirment qu'il n'est pas possible de différencier les hydroxydes des spinelles de type chromite à partir de la détermination des énergies de liaison, il est ici montré que cela est possible à partir du rapport  $I_{PS}/I_{PP}$  (valant 0,65 dans le cas de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Le spectre présenté sur la figure 3.28 (a) met de plus en évidence la présence d'un pic satellite mineur, de type shake-up, à une énergie de liaison supérieure de 9,9 eV à celle du pic principal. Ce résultat est cohérent avec certains travaux publiés, notamment par Le Calvar [LeC89], qui met en évidence un satellite de ce type pour une énergie de liaison majorant de 9,7 eV celle du pic principal.

Sur la figure 3.28 (b) est présenté le spectre du niveau 2p<sub>3/2</sub> du chrome. L'utilisation d'une structure multiple à trois pics permet de rendre compte de manière satisfaisante de l'asymétrie caractéristique [Hal91, Gro95, Pra96, Bie04] de ce spectre. Les paramètres déterminés à partir de cette décomposition sont présentés dans le tableau A.5.2. Les énergies de liaison associées aux deux pics principaux sont légèrement supérieures à celles déterminées par Biesinger *et al.* [Bie04], et à l'inverse des résultats publiés par ces auteurs, c'est ici le second pic qui présente la plus grande intensité (figure 3.28 (b)).

Le niveau 1s de l'oxygène (figure 3.28 (c)) met en évidence le pic classiquement associé à cet élément sous la forme oxyde (tableau A.5.3), ainsi qu'un second pic déjà attribué

par Biesinger *et al.* <sup>[Bie04]</sup> à la présence de radicaux hydroxyles adsorbés en surface, dont la quantité est ici toutefois plus faible que celle mise en évidence par ces derniers auteurs. L'énergie de liaison du pic associé à la présence des hydroxyles adsorbés est identique à celle mise en évidence dans le cas du pic de l'oxygène dans l'hydroxyde de nickel (tableau A.5.3).

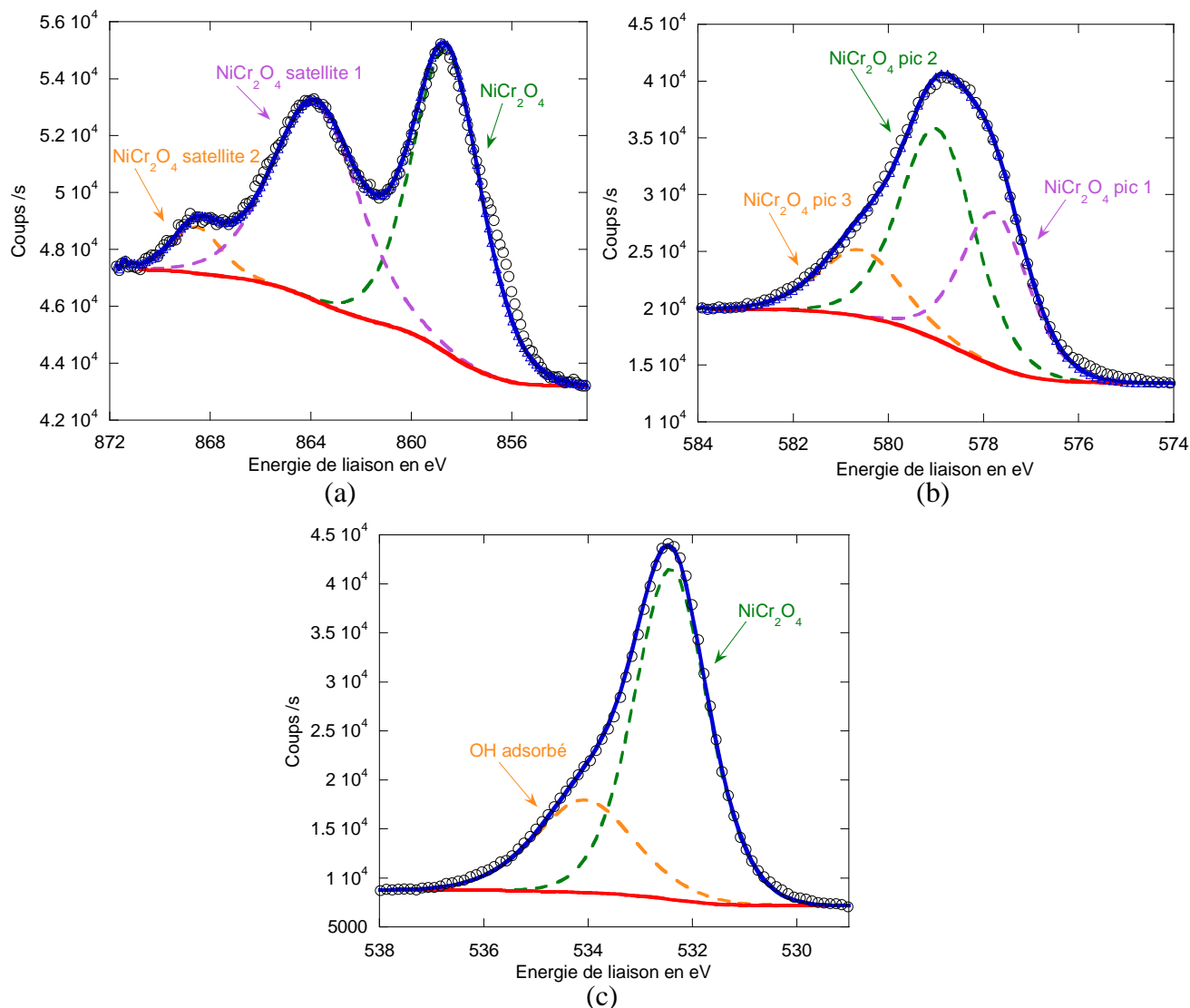


Figure 3.28 : Spectres des niveaux de cœur 2p<sub>3/2</sub> du nickel (a), du chrome (b) et 1s de l'oxygène (c), obtenus sur une poudre de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sans correction des effets de charge (El<sub>C1s</sub> = 287,2 eV).

#### 2.2.1.2.4. Sesquioxyde de chrome

Sur la figure 3.29 sont présentés les spectres obtenus sur une couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont le protocole de préparation et l'analyse par DRX sous incidence rasante figurent en annexe 4. Comme dans le cas de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le niveau 2p<sub>3/2</sub> du chrome est décomposé à l'aide d'une structure multiple à trois pics (figure 3.29 (a)), les paramètres de décomposition étant précisés dans le tableau A.5.2. Au vu de ces résultats, en bon accord avec les données publiées pour les pics principaux des décompositions mettant en œuvre un multiplet de spin <sup>[Bie04]</sup>, il semble difficile de différencier le chromite de nickel du sesquioxyde de chrome à partir des énergies de liaison de ces trois pics. Les rapports d'intensité entre le pic principal de la structure et les

deux pics secondaires, notamment le pic 3 (tableau A.5.2), permettent d'envisager une possibilité de différenciation de ces deux oxydes à partir de ces paramètres.

Le niveau 1s de l'oxygène (figure 3.29 (b)) est en revanche en tout point comparable à celui observé dans le cadre de l'analyse de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (tableau A.5.3), mettant en évidence les deux pics associés à l'oxygène dans le sous-réseau anionique et aux hydroxyles adsorbés en surface.

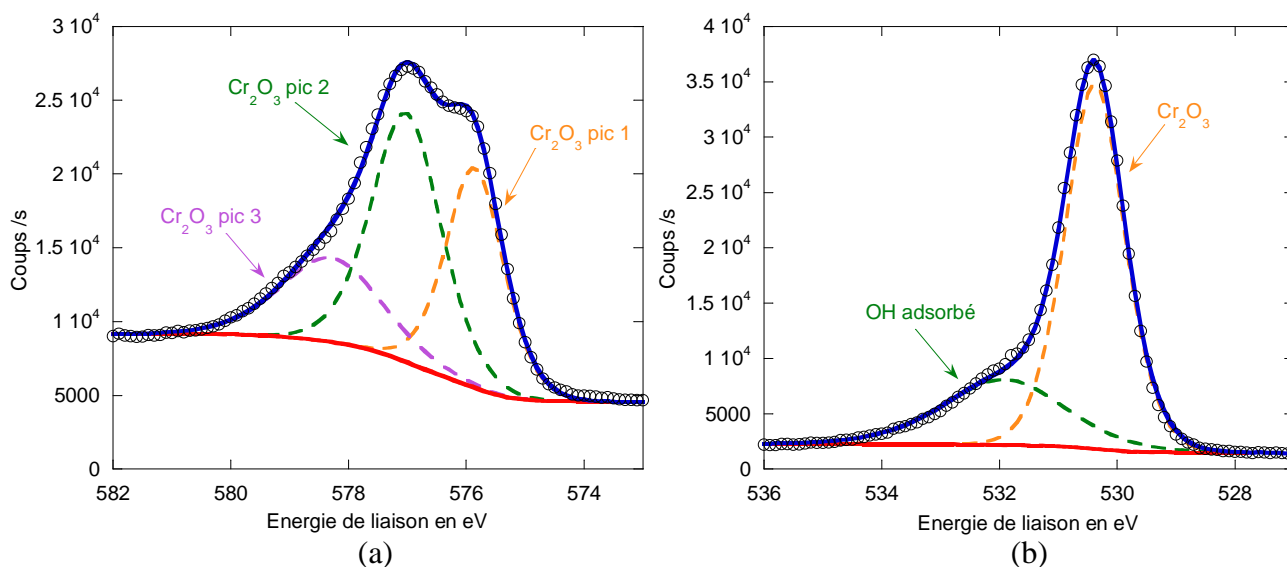


Figure 3.29 : Spectres des niveaux de cœur  $2p_{3/2}$  du chrome (a) et 1s de l'oxygène (b), obtenus sur une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sans correction des effets de charge ( $E_{\text{Cl}_s} = 285,1 \text{ eV}$ ).

### 2.2.1.3. Procédure de décomposition retenue

A la suite de cette étude préliminaire, une procédure de décomposition des niveaux  $2p_{3/2}$  du chrome et du nickel et 1s de l'oxygène peut être proposée pour l'étude des spectres réalisés sur les échantillons exposés en milieu de type primaire.

Le niveau  $2p_{3/2}$  du chrome sera décomposé à l'aide d'une unique structure multiple à 3 pics, à laquelle pourra s'ajouter si nécessaire le pic associé au chrome métallique.

Le niveau 1s de l'oxygène sera décomposé à l'aide d'au maximum trois pics, correspondant à l'oxygène dans les oxydes, dans les hydroxydes et dans les molécules d'eau le cas échéant.

Le niveau  $2p_{3/2}$  du nickel sera décomposé à l'aide d'un pic principal et d'un pic satellite unique pour le chromite et l'hydroxyde, la présence ou l'absence de ces composés étant caractérisée à partir du rapport entre ces deux pics. Un pic satellite et un pic principal représentatif du nickel métallique pourront là aussi être ajoutés le cas échéant.

Enfin, les largeurs à mi-hauteur devront être cohérentes pour l'ensemble des échantillons étudiés, notamment en l'absence de variations significatives des effets de charge. Une évolution importante de la largeur d'un pic pourra se traduire par l'émergence d'un pic supplémentaire, dont l'attribution sera alors discutée.



## 2.2.2. Etudes des couches d'oxyde formées en milieu de type primaire

### 2.2.2.1. Chrome « pur » exposé 304 heures en milieu de type primaire

Les spectres des niveaux  $2p_{3/2}$  du chrome et du nickel,  $2p_{1/2}$  du fer et  $1s$  de l'oxygène, obtenus sur un échantillon de chrome « pur » exposé 304 heures à 325 °C en milieu de type primaire sont présentés sur la figure 3.30. Les paramètres utilisés pour décomposer ces spectres sont indiqués dans les tableaux A.5.4, A.5.5 et A.5.6, figurant en annexe 5. La décomposition du spectre du niveau de cœur du chrome est cohérente avec la présence d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figure 3.30 (a)), le spectre du niveau  $1s$  de l'oxygène mettant également en évidence la composante liée à l'oxyde (figure 3.30 (b)), mais aussi les deux composantes attribuées à la présence des hydroxydes et de l'eau. Les niveaux  $2p_{3/2}$  du nickel et  $2p_{1/2}$  du fer mettent clairement en évidence l'influence des phénomènes de précipitation sur l'édification de la couche d'oxyde en milieu aqueux à haute température (figure 3.30 (c) et (d)).

Ces phénomènes de précipitation peuvent conduire à l'édification d'une couche d'oxyde externe, soit sous la forme de cristallites de ferrite de nickel comme cela a été montré au paragraphe 1 de ce chapitre, soit sous la forme d'hydroxyde de fer et de nickel, comme cela a été observé lors de travaux antérieurs <sup>[Mac04a]</sup>.

Il n'est ici pas possible de conclure quant à la forme de ces précipités à partir du niveau de cœur du fer, toutefois, la figure 3.31 présente une observation par MEB de la surface de cet échantillon qui ne met pas en évidence une présence significative de cristallites de ferrite de nickel. De plus les quantités de chrome et d'oxygène sous la forme oxyde, obtenus à partir des spectres présentés sur la figure 3.30, sont cohérentes avec la stœchiométrie du sesquioxyde de chrome ( $\text{Cr}_{2,1}\text{O}_{2,9}$ ).

Le nickel et le fer semblent donc avoir précipité sous la forme d'hydroxydes, qui peuvent être hydratés, d'après la décomposition du niveau de cœur de l'oxygène (tableau A.5.6). De plus, la décomposition du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel, rendue difficile par le faible rapport signal sur bruit (figure 3.30 (c) et tableau A.5.4) permet toutefois d'accéder à des paramètres cohérents avec ceux publiés pour les hydroxydes de nickel hydratés <sup>[Man96c]</sup>.

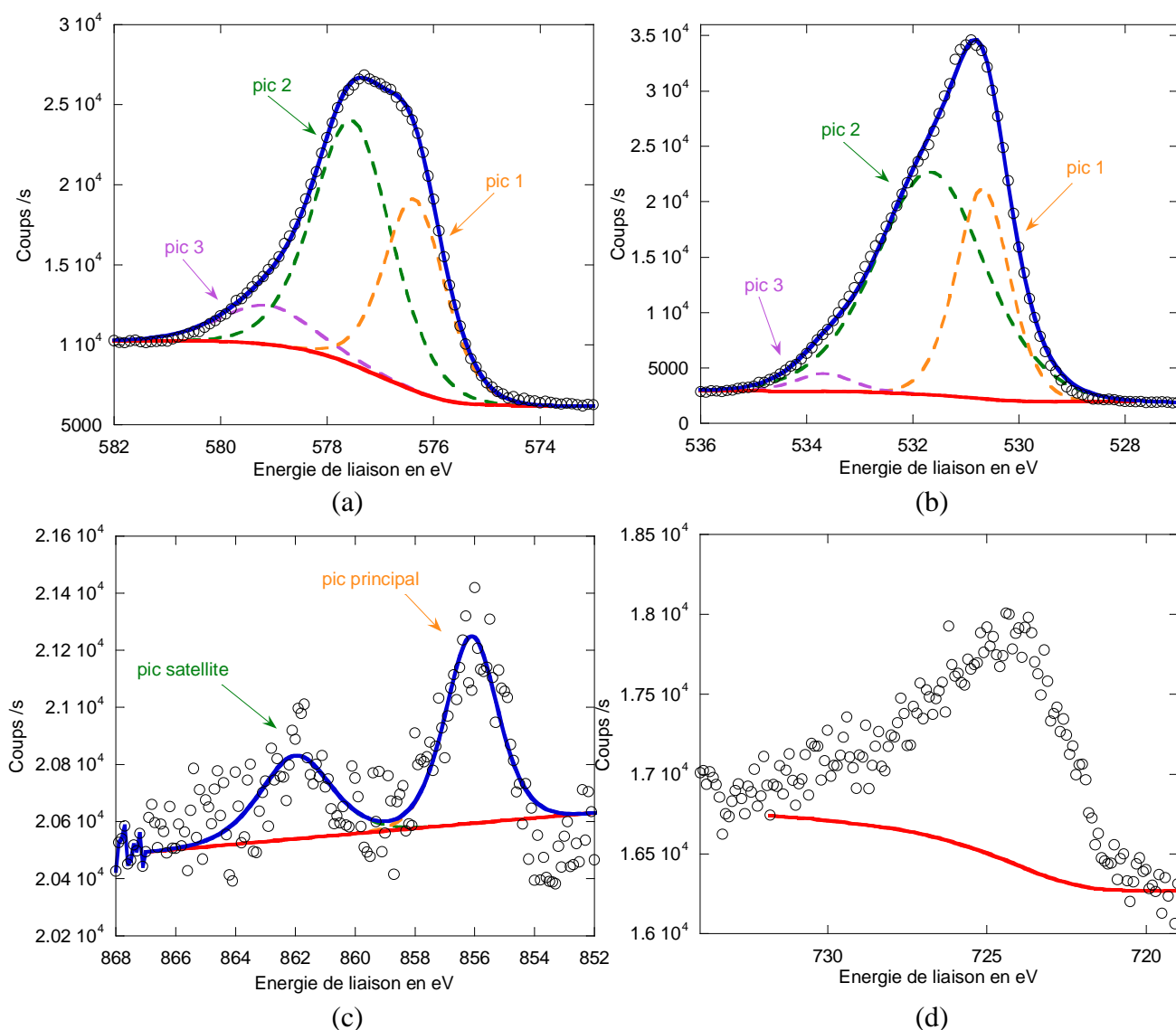


Figure 3.30 : Spectres des niveaux de cœur 2p<sub>3/2</sub> du chrome (a) et du nickel (c), 1s de l'oxygène (b) et 2p<sub>1/2</sub> du fer (d) obtenus sur un échantillon de chrome pur exposé 304 heures en milieu de type primaire à 325 °C, sans correction des effets de charge (El<sub>C1s</sub> = 285,3 eV).

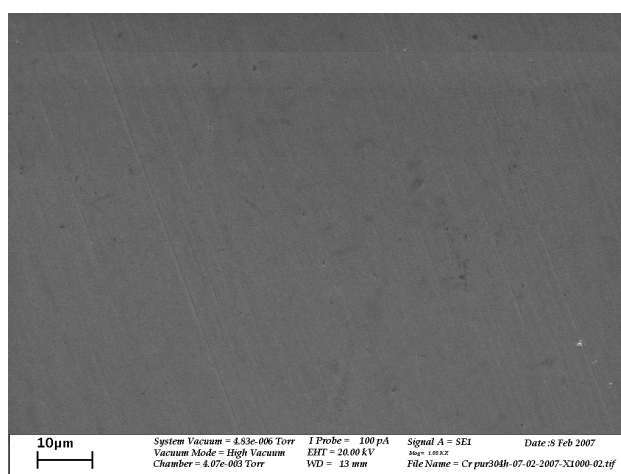


Figure 3.31 : Observation par MEB de la surface d'un échantillon de chrome pur exposé 304 heures en milieu de type primaire à 325 °C.

### 2.2.2.2. Alliage 690 exposé en milieu de type primaire

Sept durées d'exposition comprises entre 24 et 858 heures ont été étudiées par XPS. Seules trois durées (24, 164 et 858 heures) sont présentées en détails dans ce paragraphe, représentatives des trois décompositions différentes qu'il a fallu mettre en œuvre pour interpréter le niveau  $2p_{3/2}$  du nickel. Sur la figure 3.32 sont présentés les spectres des niveaux de cœur du chrome, du nickel et de l'oxygène obtenus sur un échantillon d'alliage 690 exposé 24 heures en milieu de type primaire. Les paramètres utilisés pour décomposer ces spectres sont indiqués dans les tableaux A.5.4, A.5.5 et A.5.6.

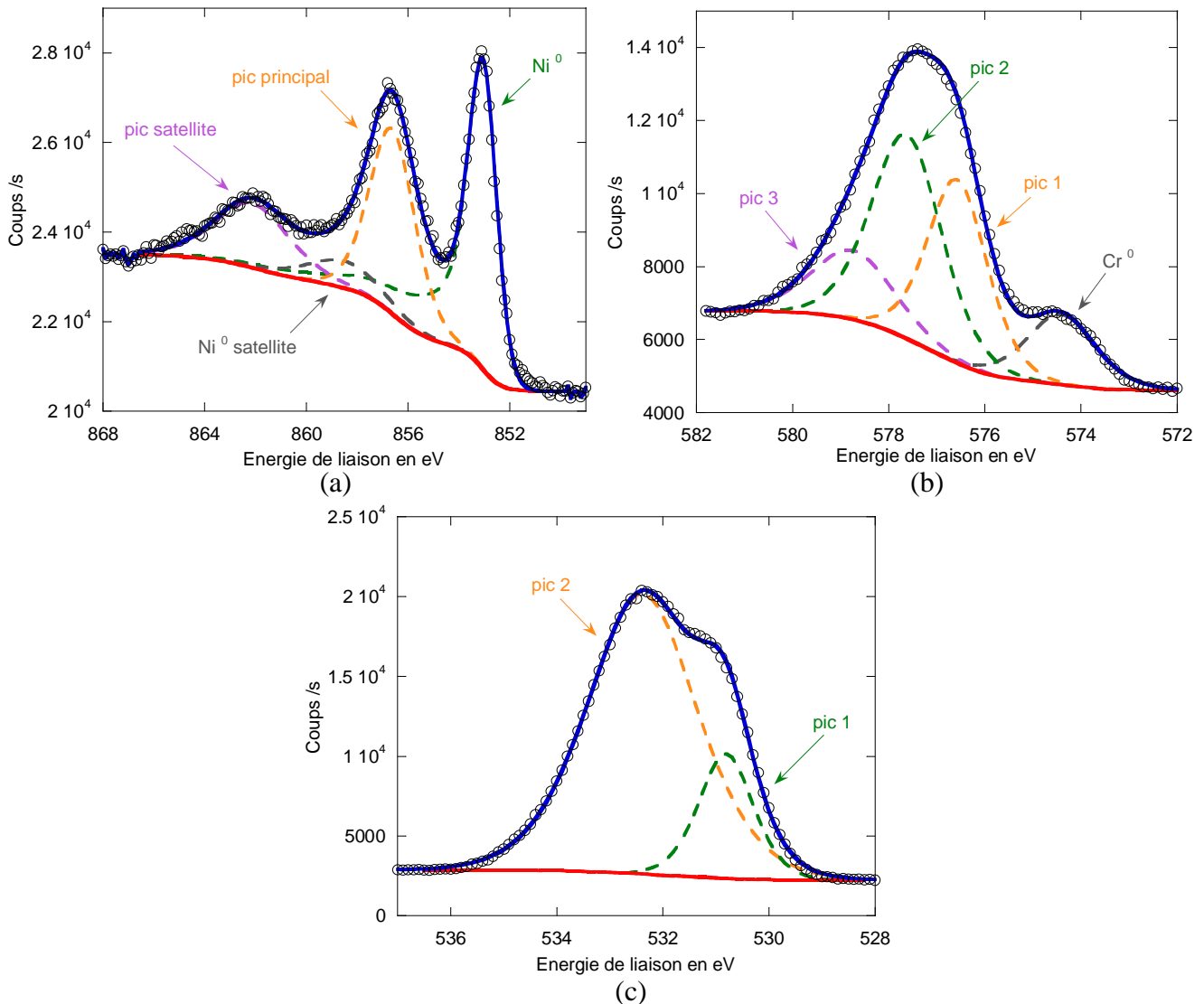


Figure 3.32 : Spectres des niveaux de cœur  $2p_{3/2}$  du nickel (a) et du chrome (b) et  $1s$  de l'oxygène (c) obtenus sur un échantillon d'alliage 690 exposé 24 heures en milieu de type primaire à 325 °C, sans correction des effets de charge ( $E_{C1s} = 285,6$  eV).

Les spectres des niveaux de cœur du nickel et du chrome (figure 3.32 (a) et (b)) mettent en évidence les pics associés à la présence de métal, l'épaisseur de la couche d'oxyde étant donc au maximum de l'ordre de 10 nm (qui est l'ordre de grandeur de la profondeur analysée en XPS).

La figure 3.32 (c) montre les deux composantes du niveau de cœur de l'oxygène, associées respectivement à la présence d'oxyde et d'hydroxyde. Le rapport d'intensité de ces deux composantes (tableau A.5.6) permet de conclure à une large prédominance des hydroxydes, ce qui est sans doute dû à la présence de radicaux hydroxyles adsorbés, comme cela a déjà été plusieurs fois observé sur les échantillons décrits précédemment.

Le rapport d'intensité entre pics principal et satellite sur le spectre associé au niveau  $2p_{3/2}$  du nickel vaut 0,35 (tableau 3.4), qui est une valeur comprise entre celle correspondant à l'hydroxyde et au chromite de nickel, montrant que ces deux composés coexistent à la surface de l'échantillon. L'hydroxyde de nickel présent ne semble pas être hydraté au vu du spectre du niveau de cœur de l'oxygène. Enfin, il est possible de remarquer qu'aucun paramètre de décomposition du spectre associé au niveau de cœur du chrome (tableau A.5.5) ne permet de distinguer le chromite de  $Cr_2O_3$ .

La figure 3.33 présente cette fois les spectres des niveaux de cœur associés au nickel, chrome et oxygène, obtenus sur un échantillon d'alliage 690 immergé en milieu de type primaire durant 164 heures, les paramètres de décomposition de ces spectres figurant comme précédemment dans les tableaux A.5.4, A.5.5 et A.5.6. Comme précédemment, l'observation des composantes associées au chrome et au nickel métalliques (figure 3.32 (a) et (b)) montre que la couche est au maximum d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm.

Les spectres des niveaux  $1s$  de l'oxygène (c) et  $2p_{3/2}$  du chrome (b) présentés sur la figure 3.33 n'apportent pas d'informations complémentaires par rapport à l'échantillon exposé au milieu primaire durant 24 heures. Là encore, aucun paramètre ne permet de distinguer le chromite de  $Cr_2O_3$  (tableau A.5.5) à partir du spectre du niveau de cœur du chrome. Le spectre de celui de l'oxygène présente comme précédemment les deux composantes oxydes et hydroxydes. La proportion d'hydroxydes a toutefois diminué par rapport à l'échantillon précédent (tableau A.5.6), ce qui est *a priori* la conséquence de la croissance de l'oxyde, impliquant une diminution de l'influence de la quantité d'hydroxyles adsorbés sur le rapport des deux contributions.

Sur la figure 3.33 (a), il est possible de remarquer que la décomposition du niveau  $2p_{3/2}$  du nickel nécessite une contribution supplémentaire, appelée pic principal 2 et correspondant à une énergie de liaison de 855,0 eV (tableau A.5.4). Sur cet échantillon qui a été exposé en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, et sur lequel la présence de cristallites de ferrites de nickel, en quantités significatives, a été mise en évidence par MEB (voir paragraphe 1.1 de ce chapitre), l'émergence de ce pic supplémentaire peut être attribuée à la présence de cet oxyde. L'énergie de liaison mesurée est cohérente avec celle proposée dans la littérature <sup>[McI75, Len86]</sup>, même si les données sont peu nombreuses et peu précises. L'attribution de ce pic au ferrite de nickel, permet de comprendre pourquoi aucun pic satellite supplémentaire n'est observé, puisque celui-ci pourrait être confondu, en terme d'énergie, avec celui de l'hydroxyde et du chromite <sup>[McI75, Len86]</sup>, comme les données rassemblées dans le tableau 3.1 semblent le montrer. La faible augmentation du rapport d'intensité entre pics satellite et principal 1 (tableau A.5.4) peut alors être considérée comme la résultante du couplage entre les possibles variations des proportions entre le chromite et l'hydroxyde de nickel, et l'apparition du ferrite, le rapport entre pic satellite et principal étant de l'ordre de 0,5 pour ce dernier oxyde <sup>[Len86]</sup>.

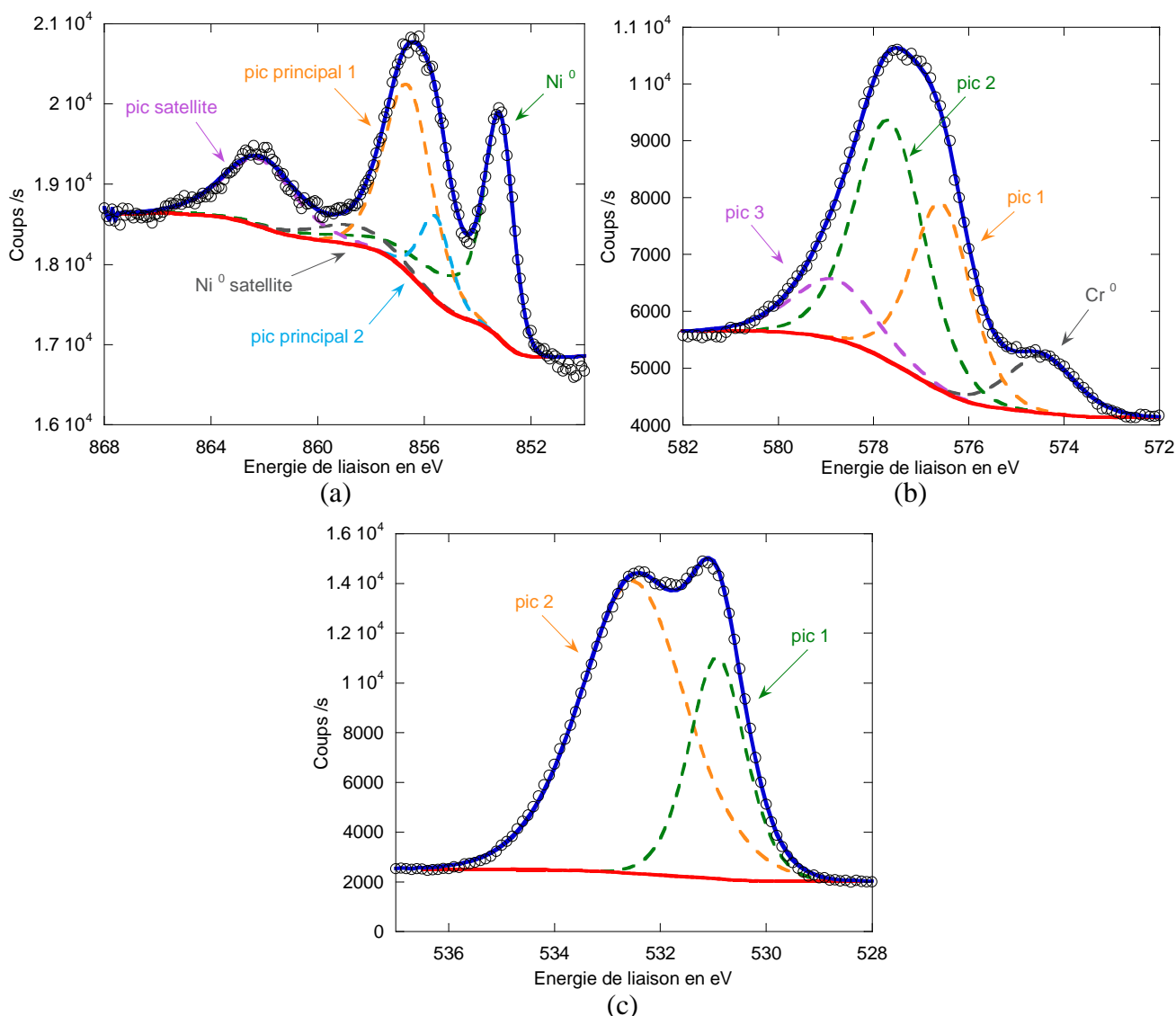


Figure 3.33 : Spectres des niveaux de cœur 2p<sub>3/2</sub> du nickel (a) et du chrome (b) et 1s de l'oxygène (c) obtenus sur un échantillon d'alliage 690 exposé 164 heures en milieu de type primaire à 325 °C, sans correction des effets de charge ( $E_{C1s} = 285,6$  eV).

Sur les spectres associés à l'échantillon d'alliage 690 exposé 858 heures en milieu de type primaire (présentés sur la figure 3.34, les paramètres de décomposition étant indiqués dans les tableaux A.5.4, A.5.5, A.5.6), les contributions du chrome et du nickel métallique ont disparu, la couche d'oxyde dépasse donc la dizaine de nm d'épaisseur. Le spectre du niveau 1s de l'oxygène (figure 3.34 (c)) montre comme précédemment une décroissance de la quantité d'hydroxyde par rapport à l'oxyde. De plus la présence du pic associé aux molécules d'eau permet de conclure ici à l'hydratation des hydroxydes de nickel.

Comme dans le cas de l'échantillon précédant, celui ci a été exposé en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, et comme cela a été mis en évidence au paragraphe 1.1. de ce chapitre lors des observations par MEB, une grande quantité de cristallites de ferrite de nickel est présente à sa surface. Sur la figure 3.34 (a), la contribution attribuée précédemment à la présence de ferrite de nickel est une nouvelle fois mise en évidence, son intensité ayant augmenté de manière significative par rapport à la contribution mixte correspondant aux hydroxydes et chromite de nickel. En raison de cette

augmentation, l'évolution du rapport entre les hauteurs des pics satellite et principaux est difficile à interpréter, sans une connaissance fine de la valeur de ce rapport dans le cas du ferrite de nickel, et peut traduire soit l'influence de la quantité de ferrite, soit une augmentation de la proportion de chromite par rapport à l'hydroxyde.

La quantification des spectres obtenus par XPS sur des échantillons d'alliage 690, pour différentes durées d'exposition au milieu de type primaire, peut apporter un élément de confirmation, concernant l'attribution du pic centré sur 855,0 eV (tableau A.5.4) au ferrite de nickel. La figure 3.35 présente l'évolution des quantités associées au niveau  $2p_{1/2}$  du fer et au pic attribué au ferrite de nickel sur le niveau  $2p_{3/2}$  de cet élément. Il apparaît clairement sur ces courbes que les maxima de ces deux pics coïncident pour les deux durées d'essai correspondant aux conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, confirmant que l'apparition du pic centré sur 855,0 eV résulte de la précipitation des cristallites de ferrite de nickel.

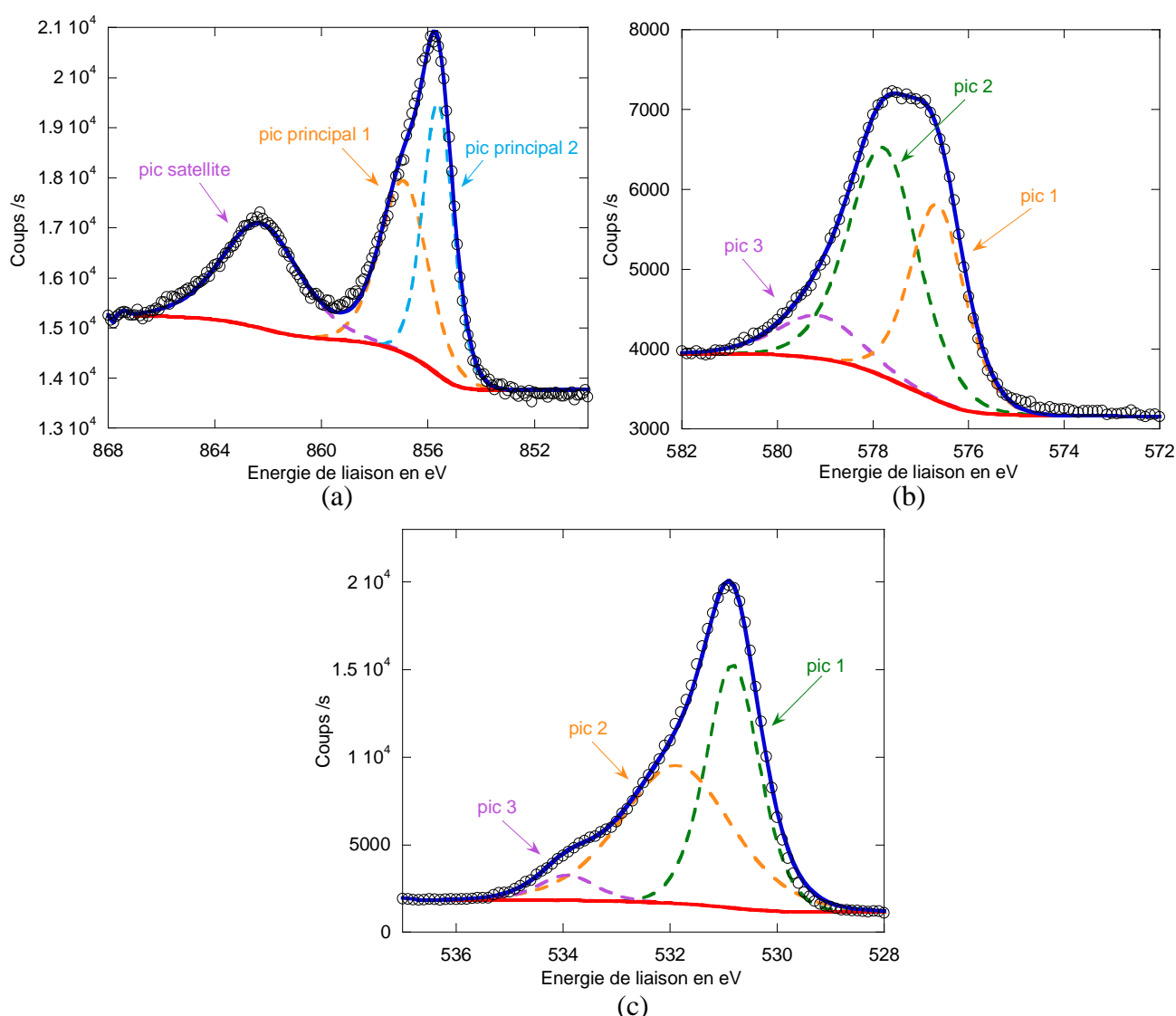


Figure 3.34 : Spectres des niveaux de cœur  $2p_{3/2}$  du nickel (a) et du chrome (b) et  $1s$  de l'oxygène (c) obtenus sur un échantillon d'alliage 690 exposé 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C, sans correction des effets de charge ( $El_{C1s} = 285,5$  eV).

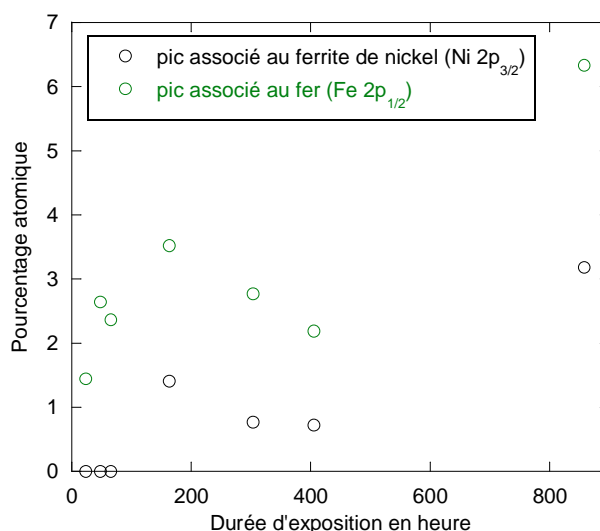


Figure 3.35 : Evolution des quantités associées au niveau 2p<sub>1/2</sub> du fer et au pic attribué au ferrite de nickel sur le niveau 2p<sub>3/2</sub> de cet élément, en fonction de la durée d'exposition de l'alliage 690 en milieu de type primaire à 325 °C.

### 2.2.3. Bilan des analyses par XPS

L'étude préliminaire, réalisée sur des échantillons de référence d'oxydes et d'hydroxyde de nickel et de chrome, a permis de mieux comprendre l'influence de la nature des liaisons chimiques engagées, sur les spectres des niveaux de cœur du nickel, du chrome et de l'oxygène, obtenus par XPS, dans le cas des principaux oxydes susceptibles de se former en milieu de type primaire.

A partir de cette étude, il a été possible de montrer que les résultats obtenus par MET, PEC et XPS conduisent à des conclusions similaires quant à la nature des oxydes se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température. Toutefois, s'il est possible de différencier, à partir des résultats obtenus par XPS, les spinelles de type chromite ou ferrite des hydroxydes de nickel, via l'étude du niveau 2p<sub>3/2</sub> de cet élément, aucun des paramètres de décomposition utilisés pour traiter le niveau 2p<sub>3/2</sub> du chrome n'a permis de différencier clairement les chromites de la chromine.

L'utilisation de l'XPS a de plus permis de préciser plusieurs points concernant la nature et l'édification de la couche externe. Celle-ci est composée des cristallites de ferrites de nickel déjà mis en évidence par MEB et MET, mais aussi d'hydroxydes de nickel, comme cela avait été envisagé à partir des résultats obtenus par MET et PEC, qui sont présents quelle que soit la durée d'essai et peuvent être sous une forme anhydre ou hydratée.

Les résultats obtenus sur un échantillon de chrome pur semblent de plus montrer que des hydroxydes de nickel et de fer se forment par un phénomène de précipitation en milieu de type primaire, ces observations étant cohérentes avec celles déjà publiées par Machet <sup>[Mac04a]</sup>. Le fait que ces deux hydroxydes précipitent à la surface de cet échantillon permet de supposer que non seulement des hydroxydes de nickel, mais aussi de fer, précipitent à la surface des alliages à base nickel lors de leur exposition en milieu aqueux hydrogéné à haute température, comme cela a été proposé par Carrette à partir d'analyses par XPS <sup>[Car02a]</sup>.

### 3. Aspects thermodynamiques concernant la stabilité des oxydes

L'étude expérimentale des couches d'oxyde se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire, basée sur le couplage entre quatre techniques de caractérisation (MEB, MET, PEC et MPEC, et XPS), a permis de mettre clairement en évidence, non seulement la présence d'un certain nombre d'oxydes ou hydroxydes, mais aussi leur répartition, au sein de la structure multicouche.

Ces résultats peuvent être confrontés aux données thermodynamiques concernant la stabilité des oxydes et hydroxydes stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>, en fonction de la température, lorsque l'eau est à l'état liquide et l'hydrogène dissous. Le cas des trois alliages étudiés expérimentalement dans ces travaux va être discuté.

#### 3.1. Hypothèses considérées

L'ensemble des hypothèses considérées dans les calculs thermodynamiques qui vont suivre est présenté dans ce paragraphe.

Les alliages sont considérés comme des solutions solides idéales, l'activité de chaque constituant étant prise égale à sa fraction molaire.

Les oxydes sont quant à eux considérés comme purs dans leur phase et leur activité est prise égale à l'unité. L'évolution des potentiels chimiques standards de ces solides avec la température est calculée à partir des données publiées Knacke *et al.* [Kna91] et ne tient pas compte des variations de pression.

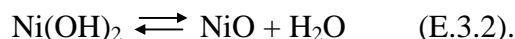
Le potentiel chimique standard de l'eau liquide est calculé, en fonction de la température et de la pression, à partir de la formulation proposée par l'IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) [Wag00]. Pour chaque température, la pression considérée est celle de l'équilibre liquide-vapeur. L'activité de l'eau, en tant que solvant, est prise égale à un lorsque qu'une valeur de celle-ci est nécessaire dans les calculs effectués.

Le potentiel chimique standard de l'hydrogène dissous en solution aqueuse est calculé, en fonction de la température et de la pression, à partir du modèle HKF (Helgeson-Kirkham-Flowers) révisé [Tan88, Sho88, Sho89]. L'activité de l'hydrogène dissous, en tant que soluté, est prise égale à sa concentration en solution lorsque qu'une valeur de celle-ci est nécessaire dans les calculs effectués. Cette concentration est calculée à partir de la pression partielle d'hydrogène en équilibre avec la phase aqueuse et de l'expression, recommandée par l'IAPWS, de l'évolution de la constante de Henry de ce gaz avec la température et la pression [Fer03].

#### 3.2. Le cas des hydroxydes

L'étude expérimentale décrite dans ce chapitre, notamment aux travers des résultats obtenus par XPS, a permis de mettre en évidence la présence d'hydroxyde de nickel en surface de la couche d'oxyde. Pourtant, expérimentalement, plusieurs auteurs [Aia66, Swa78, Ply98] ont cherché à déterminer la température d'équilibre entre l'hydroxyde de nickel et NiO, en milieu aqueux, selon la réaction :





Cette température semble être comprise dans une gamme allant de 167 à 285 °C. Sa détermination, avec précision, est rendue difficile par la cinétique très lente de cette réaction, l'hydroxyde de nickel pouvant exister sous forme métastable dans l'eau à des températures supérieures à 300°C, pendant des durées très longues devant l'échelle de temps expérimentale [Swa78].

Cette température peut être calculée à partir des données thermodynamiques, relatives à l'hydroxyde de nickel, disponibles dans la littérature mais celles-ci sont extrêmement diverses, et plusieurs auteurs en ont fait une synthèse critique [Bev97a, Ply98, Chi04]. Ainsi, Beverskog *et al.* [Bev97a] ont calculé une valeur de 200 °C pour la température d'équilibre de la réaction (E.3.2). Cette température peut également être calculée à partir des données retenues par Plyasunova *et al.* [Ply98] ou mesurées récemment par Gamsjäger *et al.* [Gam02], pour une température de 25 °C. Toutefois, dans ces travaux, aucune expression de la capacité calorifique de Ni(OH)<sub>2</sub> en fonction de la température (Cp(T)) n'est préconisée. La seule expression de Cp(T) disponible dans la littérature a été calculée par Beverskog *et al.* [Bev97a] à partir de la méthode proposée par Kubaschewski *et al.* [Kub93].

La figure 3.36 présente les variations de l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^0(T,P)$ ) de la réaction (E.3.2) calculée à partir de ces données thermodynamiques [Ply98, Gam02, Bev97a] concernant Ni(OH)<sub>2</sub> et des données décrites au paragraphe 3.1 concernant l'eau liquide et NiO. Quelles que soient les données thermodynamiques retenues, la température d'équilibre de la réaction de déshydratation de l'hydroxyde de nickel évolue entre 225 °C et 265 °C, cette gamme de température étant cohérente avec les résultats expérimentaux publiés [Aia66, Swa78, Ply98]. L'hydroxyde de nickel ne semble donc pas stable dans les conditions expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette étude (température de 325 °C).

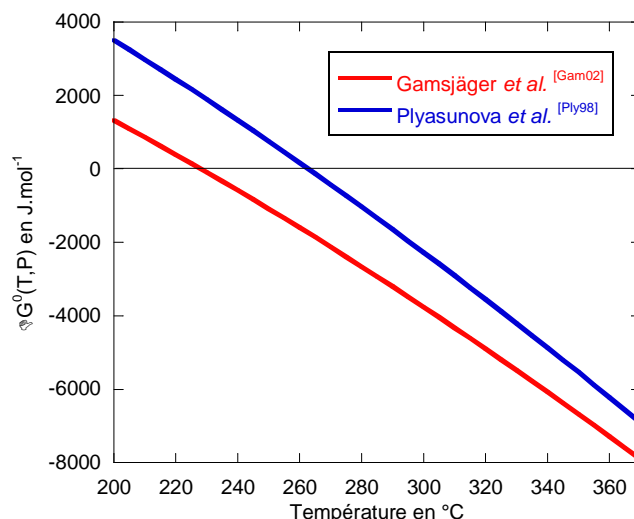
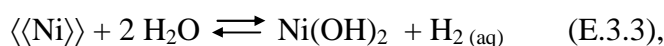


Figure 3.36 : Evolution de l'enthalpie libre standard de la réaction de déshydratation de Ni(OH)<sub>2</sub> (E.3.2) en milieu aqueux, en fonction de la température, à partir de différentes données publiées [Ply98, Gam02, Bev97a].

La présence d'hydroxyde de nickel, au sein de la couche externe formée sur les échantillons exposés en milieu de type primaire, ne peut donc s'expliquer que de deux manières : soit celui-ci se forme lors du refroidissement, soit il existe en milieu aqueux à 325°C à l'état métastable.

La formation de  $\text{Ni(OH)}_2$  au cours du transitoire de refroidissement peut résulter de l'hydratation de l'oxyde de nickel, ce qui implique, d'une part que cet oxyde soit stable dans les conditions expérimentales mises en œuvre, ce qui sera discuté au paragraphe 3.3, mais aussi que sa cinétique d'hydratation soit suffisamment rapide pour que celui-ci ne soit pas observé lors des caractérisations réalisées sur les couches d'oxyde. Or, Swaddle *et al.* [Swa78] ont montré, pour des températures comprises entre 200 °C et 300 °C, que si la cinétique de déshydratation de l'hydroxyde de nickel est extrêmement lente, la cinétique d'hydratation de  $\text{NiO}$  l'est encore plus, rendant son observation quasiment impossible sur une échelle de durée expérimentale raisonnable. Lors des essais de corrosion mis en œuvre dans ces travaux, la durée du transitoire de refroidissement est d'environ deux heures ; cette échelle de temps n'est donc pas cohérente avec la formation de  $\text{Ni(OH)}_2$  par hydratation de  $\text{NiO}$  [Swa78].

Dès lors, la question de la formation de  $\text{Ni(OH)}_2$  comme produit de corrosion stable des alliages à base nickel au cours du refroidissement, dans certaines conditions de températures et de pression, peut être posée. La figure 3.37 présente les variations d'enthalpie libre, en fonction de la température, de la réaction :



pour les trois alliages à base nickel et la concentration d'hydrogène dissous mis en œuvre dans le cadre de ces travaux. Dans ces conditions, et quelles que soient les données thermodynamiques considérées [Ply98, Gam02, Bev97a], l'hydroxyde de nickel solide n'est jamais un produit de corrosion stable dans la gamme de température étudiée.

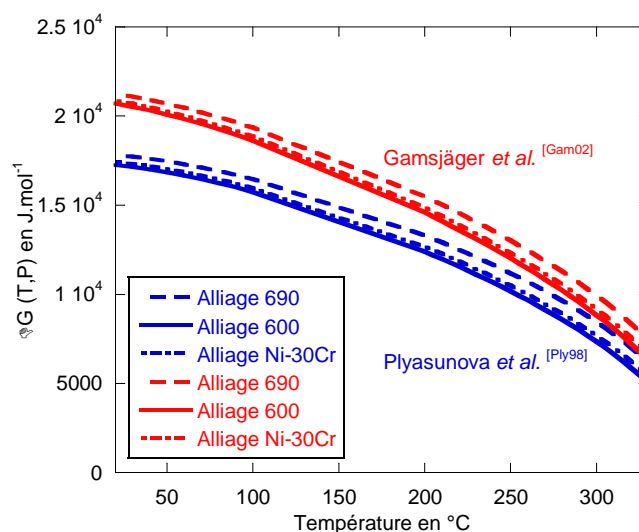


Figure 3.37 : Evolution de l'enthalpie libre de la réaction de formation de  $\text{Ni(OH)}_2$  pour les alliages 600, 690 et Ni-30Cr (E.3.3) en milieu aqueux hydrogéné (fraction molaire de  $\text{H}_2$  en solution de  $3,4 \times 10^{-5}$ ), en fonction de la température, à partir de différentes données publiées [Ply98, Gam02, Bev97a].

En revanche, la forme aqueuse prédominante des cations de nickel en solution, au-delà de 200°C, pour des pH correspondant aux conditions expérimentales décrites dans le chapitre 2 (de l'ordre de 7,2 à 325 °C), est le complexe aqueux non chargé  $\text{Ni(OH)}_{2(\text{aq})}$  [Bev97a]. La présence d'hydroxyde de nickel solide au sein de la couche externe peut donc s'expliquer par une précipitation des complexes aqueux neutres lorsque le milieu est saturé en cations de nickel, soit localement, soit en volume. Dans ces conditions, l'hydroxyde de nickel solide se formant en milieu de type primaire est nécessairement métastable et sa précipitation peut

constituer une étape intermédiaire dans la formation du composé précipité stable. De plus, il a été montré <sup>[Tre80, Zie89, Chi04]</sup> que la solubilité de cet hydroxyde augmente lorsque la température diminue, rendant sa précipitation à 325 °C plus probable qu'au cours du refroidissement.

De même, pour les pH et températures correspondant aux conditions expérimentales mises en œuvre au cours des essais de corrosion, les formes aqueuses prédominantes des cations de chrome et de fer sont, comme dans le cas du nickel, les complexes aqueux non chargés  $\text{Cr(OH)}_3$  (aq) et  $\text{Fe(OH)}_2$  (aq) <sup>[Bev96, Bev97b, Bev99]</sup>. La présence d'hydroxyde de fer, qui semble avoir été mis en évidence au sein de la couche externe formée sur un échantillon de chrome pur exposé en milieu de type primaire, peut s'expliquer de la même manière que la formation de l'hydroxyde de nickel. En effet, l'hydroxyde de fer solide n'est lui non plus pas stable en milieu aqueux à 325 °C <sup>[Bev96]</sup> mais peut précipiter à partir du complexe  $\text{Fe(OH)}_2$  (aq), cette précipitation constituant une étape intermédiaire dans la formation du précipité stable.

### 3.3. Stabilité des oxydes en fonction du pouvoir oxydant

Il est courant dans l'étude des phénomènes de corrosion sèche, de construire des diagrammes décrivant des domaines d'existence des oxydes, en fonction de la pression partielle d'oxygène ou du pouvoir oxydant (exprimé par exemple comme le rapport des pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène) et de la température <sup>[Sar00]</sup>.

Il est possible de construire le même type de diagramme dans le cas de la corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux hydrogéné à haute température, le pouvoir oxydant étant décrit comme le rapport des activités de l'eau liquide et de l'hydrogène dissous.

Ainsi, dans le cas d'un alliage binaire A-B formant en milieu aqueux à haute température un oxyde  $\text{A}_a\text{B}_b\text{O}_c$  selon la réaction :



l'enthalpie libre a pour expression :

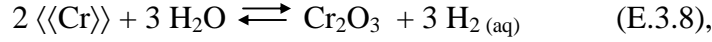
$$\Delta G(T,P) = \Delta G^0(T,P) + RT \times \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{c \text{ (aq)}}}{a_{\langle\langle\text{A}\rangle\rangle}^a \times a_{\langle\langle\text{B}\rangle\rangle}^b \times a_{\text{H}_2\text{O}}^c} \quad (\text{E.3.5}),$$

(la pression totale étant égale à la pression d'équilibre liquide-vapeur de l'eau à la température considérée) et le pouvoir oxydant d'équilibre de formation de l'oxyde en fonction de la température est obtenu à partir de l'équation (E.3.6) :

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2}^{c \text{ (aq)}}} = \left( a_{\langle\langle\text{A}\rangle\rangle}^a \times a_{\langle\langle\text{B}\rangle\rangle}^b \times e^{-\frac{\Delta G^0(T,P)}{RT}} \right)^{-\frac{1}{c}} \quad (\text{E.3.6}).$$

A partir de cette démarche et des hypothèses établies au paragraphe 3.1 de ce chapitre, des diagrammes de stabilité des différents oxydes susceptibles de se former en milieu aqueux hydrogéné à haute température ont été établis pour les trois alliages dont il est question dans ces travaux.

Les réactions de formation des oxydes suivants ont été pris en compte pour les alliages 600 et 690 :



Dans le cas de l'alliage Ni-30Cr, seuls les équilibres (E.3.7), (E.3.8) et (E.3.9) ont été considérés.

Les diagrammes obtenus sont présentés sur les figures 3.38, 3.39 et 3.40. L'agrandissement réalisé au voisinage du pouvoir oxydant d'équilibre de formation de NiO (figures 3.38, 3.39 et 3.40 (b)) montre que cet oxyde n'est pas stable dans les conditions expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ces essais, et ce quelle que soit la nature de l'alliage étudié. Ce résultat est cohérent avec les caractérisations des couches d'oxyde qui ont été présentées dans ce chapitre et qui n'ont jamais mis en évidence la présence d'oxyde de nickel au sein de la structure multicouche. Sur les figures 3.38, 3.39 et 3.40 (a), il est possible de remarquer que tous les autres oxydes considérés sont susceptibles de se former lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire, mais aussi que la succession des domaines d'existences des différents oxydes reflète l'ordre de la structure multicouche mise en évidence lors des examens par MET sur coupe transverse.

Ainsi, parmi les oxydes considérés, la chromine, présentant le pouvoir oxydant d'équilibre de formation le plus faible, est observée sous la forme de nodules à l'interface entre l'alliage et la couche d'oxyde continue, et constitue logiquement la partie interne de la structure multicouche. La couche d'oxyde continue et protectrice est constituée d'un chromite mixte de nickel et de fer, les spinelles de type chromite se formant pour un pouvoir oxydant d'équilibre un peu plus élevé que le sesquioxyde de chrome. Enfin, cette couche compacte est surmontée par des cristallites de ferrites de nickel qui constitue la couche externe, puisque cet oxyde est celui dont la formation nécessite le pouvoir oxydant d'équilibre le plus élevé.

Enfin, il peut être remarqué, sur les figures 3.38 (b), 3.39 (b) et 3.40 (b), que dans les gammes de pouvoir oxydant et de températures (285 °C - 325 °C), définies par les conditions nominales de fonctionnement des REP, l'oxyde de nickel n'est *a priori* susceptible de se former que sur les alliages 600 et Ni-30Cr, aux incertitudes sur les valeurs des potentiels chimiques près.

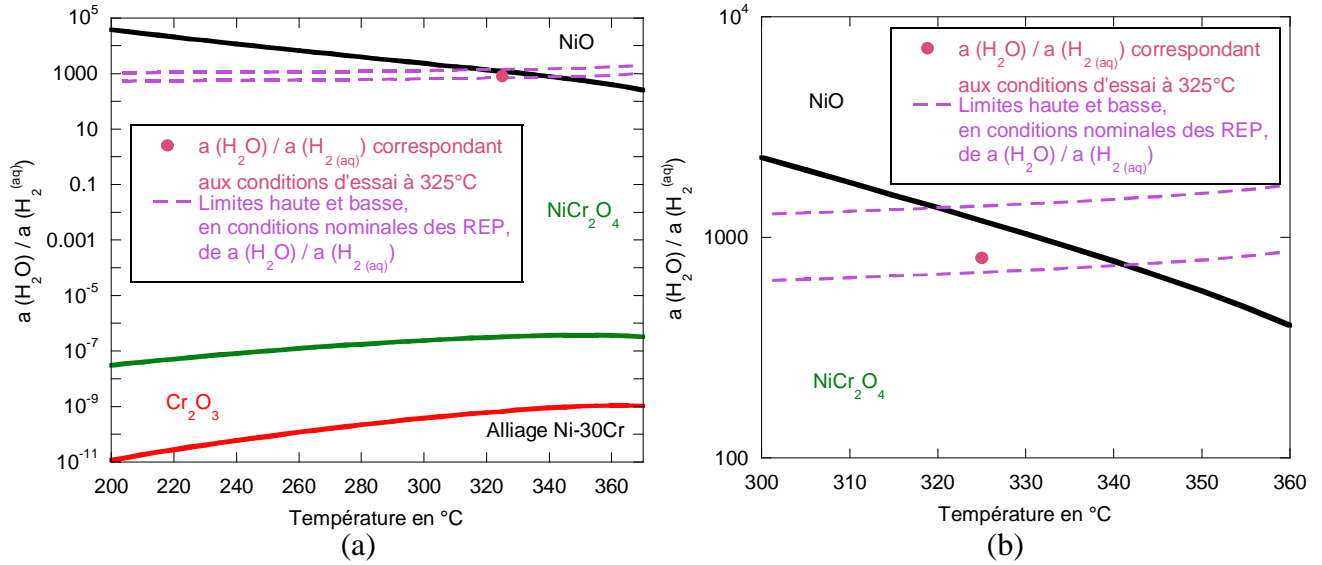


Figure 3.38 : (a) Diagramme de stabilités des oxydes susceptibles de se former lors de l'exposition de l'alliage Ni-30Cr en milieu de type primaire, en fonction de la température et dont (b) est un agrandissement au voisinage du pouvoir oxydant d'équilibre de formation de NiO.

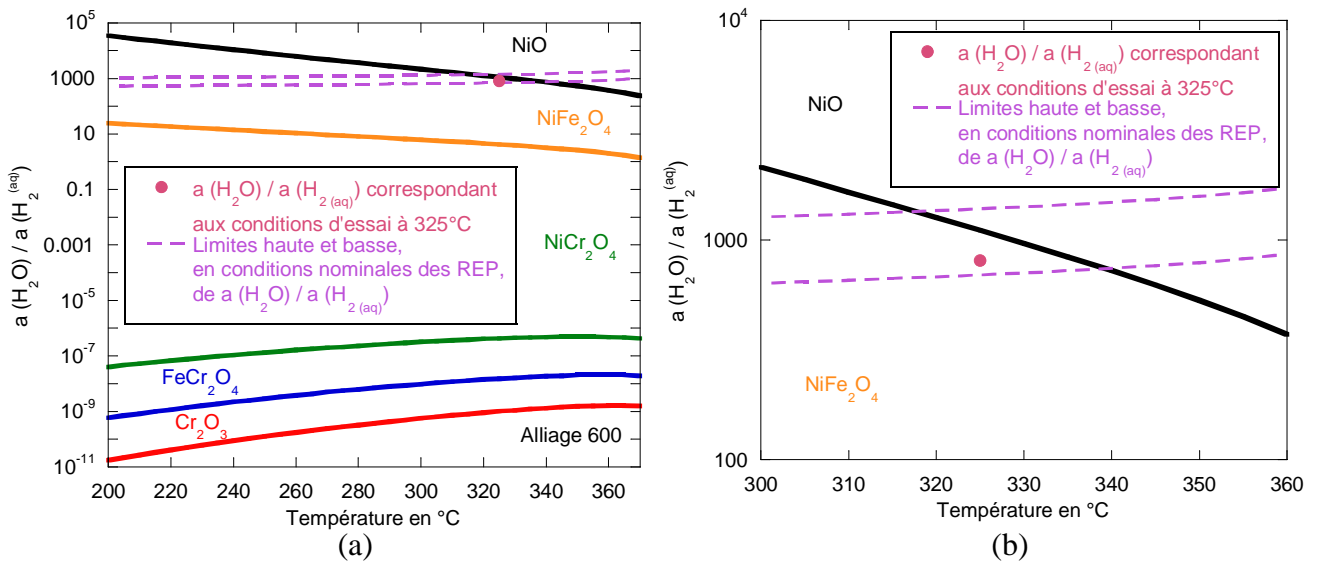


Figure 3.39 : (a) Diagramme de stabilités des oxydes susceptibles de se former lors de l'exposition de l'alliage 600 en milieu de type primaire, en fonction de la température et dont (b) est un agrandissement au voisinage du pouvoir oxydant d'équilibre de formation de NiO.

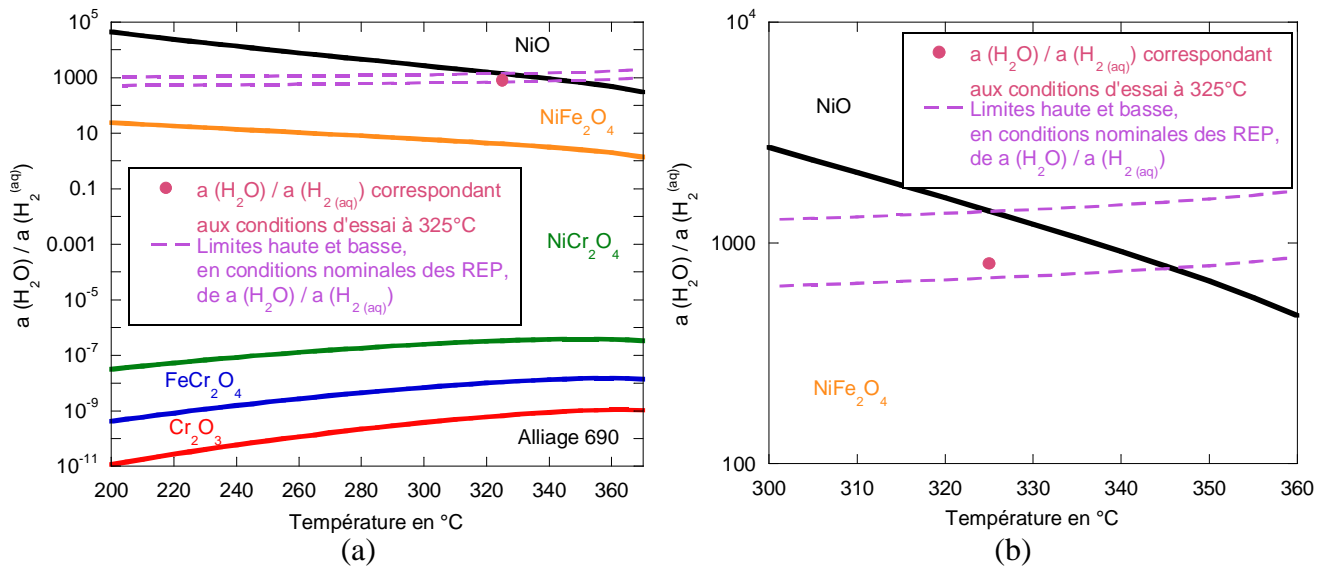


Figure 3.40 : (a) Diagramme de stabilités des oxydes susceptibles de se former lors de l'exposition de l'alliage 690 en milieu de type primaire, en fonction de la température et dont (b) est un agrandissement au voisinage du pouvoir oxydant d'équilibre de formation de NiO.

#### 4. Synthèse des résultats et proposition d'une structure de couche d'oxyde

Les résultats de caractérisation, obtenus à l'aide de deux techniques de microscopie électronique (MEB et MET) et de deux techniques spectroscopiques (XPS et PEC / MPEC), confrontés aux aspects thermodynamiques qui ont été développés au paragraphe précédent, permettent de proposer une structure de la couches d'oxyde se formant à la surface des alliages à base nickel en milieu aqueux hydrogéné à haute température. Une représentation schématique de cette structure multicouche est présentée sur la figure 3.41.

Les diagrammes de stabilité des oxydes présentés dans la partie 3 de ce chapitre ont montré que dans les conditions expérimentales mises en œuvre dans le cadre des essais de corrosion réalisés dans cette étude, la nature de la couche d'oxyde se formant sur les alliages 600 ou 690 est identique, ce que les résultats expérimentaux obtenus par PEC, MPEC et MEB permettaient d'envisager. Cette similarité entre les couches d'oxyde se formant sur les alliages 600 et 690 peut être étendue au cas de l'alliage Ni-30Cr, sur lequel la présence de cristallites de ferrites de nickel, ainsi que celle de fer au sein de la couche compacte de chromite ont été mises en évidence par MEB et MET, montrant clairement que la composition de la couche d'oxyde dépend des teneurs en cations de nickel et de fer dans le milieu d'essai.

La structure multicouche présentée sur la figure 3.41 peut être divisée en deux parties, une couche externe discontinue et une couche interne compacte et protectrice.

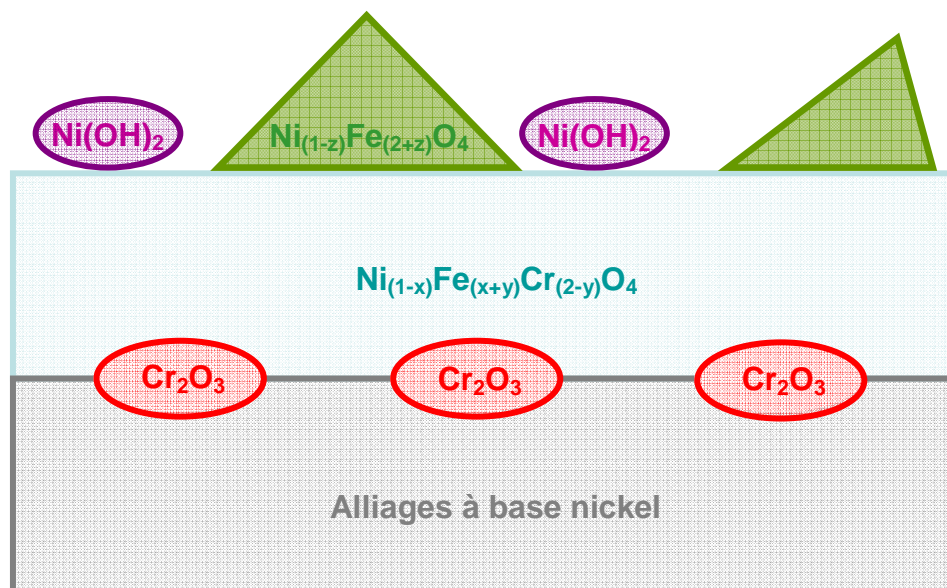


Figure 3.41 : Représentation schématique de la structure de la couche d'oxyde se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en de type milieu primaire.

La couche externe est constituée de cristallites de ferrites de nickel, dont la taille peut parfois atteindre l'échelle micrométrique, et dont la composition semble dépendre des concentrations en cations de nickel et de fer dans le milieu aqueux. La formation de ces cristallites résultent, au moins en partie, d'un phénomène de précipitation puisque, d'une part, ceux-ci se forment à la surface de l'alliage Ni-30Cr et d'autre part, le nombre de cristallites par unités de surface peut être réduit de manière drastique, au point de quasiment disparaître en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, comme l'ont montré les observations par MEB de la surface des échantillons.

L'influence sur la germination et/ou la croissance de ces cristallites, des défauts de surface et de l'orientation cristalline de l'alliage, ainsi que des inclusions de type carbonitruure de titane, a de plus été observée. Il est d'ailleurs important de remarquer que ces influences se propagent à travers une couche continue, ce qui peut être expliqué, dans le cas des défauts de surface, par la faible épaisseur de cette couche protectrice, insuffisante pour que l'interface couche compacte / milieu ne conserve pas les stigmates de la surface initiale de l'alliage. L'influence de l'orientation cristalline du substrat peut quant à elle être expliquée par l'existence de deux relations d'épitaxie successives, entre l'alliage et la couche de chromite puis entre cette couche et les cristallites de ferrite (ce type de relation d'épitaxie ayant été observé par MET). Ces résultats, concernant la nature des cristallites et l'influence de l'état de surface ou de la concentration en cations de fer et de nickel sur leur germination ou croissance, sont globalement en accord avec de nombreux travaux déjà publiés [Mig98, Gar98, Sou99, Car02a, Pan02, Del04].

Si la présence d'hydroxyde de nickel au sein de cette couche externe a déjà été proposée par plusieurs auteurs [Gar98, Car02a, Mac04a] à partir d'analyses XPS, celle-ci a été confirmée dans le cadre de cette étude à partir de caractérisations par PEC et XPS, ainsi que par des observations par MET. Cet hydroxyde peut être présent sous une forme anhydre ou partiellement hydratée (XPS) et forme une couche discontinue, qui semble constituée de petits globules ou agrégats (d'une taille de l'ordre de quelques nanomètres) d'après les observations par MET, dont la répartition surfacique est inhomogène (MPEC). Il est intéressant de remarquer que si la forme prédominante des cations de nickel en solution est le complexe

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  (aq), le solide  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  existe à l'état métastable en milieu aqueux hydrogéné à haute température. De plus, la présence de cet hydroxyde en surface de la couche d'oxyde formée sur un échantillon de chrome pur semble montrer que sa formation résulte d'un phénomène de précipitation à partir du complexe aqueux neutre.

La précipitation d'un hydroxyde de fer métastable semble aussi avoir été mise en évidence sur l'échantillon de chrome pur exposé en milieu de type primaire. Si aucun des résultats expérimentaux obtenus sur les couches d'oxyde formées sur les alliages à base nickel n'a permis de mettre en évidence la présence d'hydroxyde de fer, celle-ci ne peut être totalement écartée en raison de l'utilisation de l'aluminium comme source de rayons X dans le cadre des analyses XPS réalisées, interdisant toutes interprétations fines du niveau énergétique  $2p^{3/2}$  du fer. Carrette [Car02a], à partir de résultats obtenus par XPS, a d'ailleurs proposée la formation de cet hydroxyde à la surface d'échantillons d'alliage 690 exposés en milieu primaire saturé en cations métalliques.

La part protectrice de la structure multicouche est principalement constituée d'une couche d'oxyde compacte, dont la structure cristallographique correspond à celle du chromite de nickel de type spinelle. Les analyses par STEM-EDS ont permis de mettre en évidence un lien entre la composition de cette couche et les teneurs en fer, nickel et chrome dans le milieu d'étude, si bien que cet oxyde a été décrit comme un chromite mixte de nickel et de fer de formule  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Il apparaît, au vu des diagrammes de stabilités des oxydes construits pour les alliages 600 et 690, que le chromite mixte peut être décrit par une formule plus générale :  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$ , le fer se substituant préférentiellement au nickel au voisinage de l'interface chromite / alliage et au chrome au voisinage de l'interface chromite / milieu.

Si la présence, au sein de la couche d'oxyde se formant sur les alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire, d'un spinelle de type chromite a déjà été proposée par plusieurs auteurs [Car02a, Car03, Pan02], il a été clairement montré, à partir des observations réalisées par MET (présentées au paragraphe 1.2), que celui-ci constitue la seule couche continue mise en évidence dans le cadre de cette étude.

Le couplage entre les observations par MET sur coupe transverse et les images en photocourant réalisées par MPEC a révélé la présence de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dispersés quasi uniformément à l'interface entre la couche de chromite et l'alliage, même si les résultats obtenus sur l'alliage 600 semblent montrer que certaines orientations cristallines du substrat favorisent sensiblement la germination et/ou la croissance de ces nodules. Enfin, aucune couche déchromée n'a été mise en évidence en surface de l'alliage sous-jacent. Ces deux derniers points constituent la plus grande divergence entre les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux et certains déjà publiés dans la littérature, ayant conduit à la proposition d'une couche continue très riche en chrome ou de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Car02a, Car03, Pan02, Mac04a] et à l'observation d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent [Car02a, Car03, Pan02, Del04].

Si les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de proposer une structure rendant compte de la couche d'oxyde formée durant les essais de corrosion des alliages à base nickel mis en œuvre dans cette étude, ils ont également mis en lumière des différences notables, concernant la structure de la couche interne protectrice, vis-à-vis d'un certain nombre de travaux antérieurs [Car02a, Car03, Pan02, Mac04a, Del04].

Dans l'objectif de comprendre l'origine de ces divergences, une étude des mécanismes de croissance de la couche protectrice va être réalisée dans le prochain chapitre, visant à



mieux appréhender les liens physico-chimiques existant entre la variation de certains paramètres, comme par exemple le taux d'écrouissage, et la structure de la couche d'oxyde formée. Le mécanisme proposé à l'issue de cette étude devra pouvoir rendre compte des résultats présentés dans ce chapitre, mais aussi de ceux dont font état les études antérieures.

*Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cinétique  
et des mécanismes d'oxydation*

L'objectif de ce quatrième chapitre est de parvenir à proposer une description physico-chimique des mécanismes régissant le phénomène de corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, cette description devant permettre de rendre compte, à la fois des résultats obtenus dans le cadre de ces travaux, mais aussi de ceux publiés dans la littérature, tant en termes de structure que de cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, la couche externe résulte majoritairement de phénomènes de précipitation, et peut être quasiment éliminée en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions. Dans ces conditions, il est donc possible d'étudier expérimentalement les mécanismes et la cinétique de croissance de la couche d'oxyde protectrice, en minimisant la formation de la couche externe.

Les observations de surface réalisées par MEB et présentées au paragraphe 1 du chapitre 3 ont toutefois montré que cette couche ne pouvait être totalement éliminée. Son existence, même en faible quantité, contribue à majorer les incertitudes de mesure et doit donc être considérée dans l'interprétation des résultats concernant l'étude de la couche interne, qui vont être présentés dans ce chapitre.

Comme dans le chapitre précédent, cette étude a principalement été menée sur des plaquettes polies d'alliage 690. Toutefois, dans l'objectif de mieux cerner l'influence, sur les mécanismes de corrosion, de paramètres tels que le taux de défauts métallurgiques de surface ou la composition de l'alliage, des expériences ont ponctuellement été réalisées sur des plaquettes polies d'alliage 600 et sur des échantillons d'alliage 690 présentant un état de surface différent.

Ainsi, la première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde protectrice se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu aqueux hydrogéné à haute température. Les influences de la nature de l'alliage ainsi que de son état de surface, sur les cinétiques d'oxydation, seront en particulier discutées à la lueur de résultats de caractérisation complémentaires à ceux déjà présentés dans le chapitre 3.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude expérimentale des mécanismes de croissance de la couche protectrice se formant à la surface de l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire. Cette étude articulera autour de deux types d'expériences, mettant en jeu soit des marqueurs d'or déposés à la surface de l'alliage, soit un milieu d'immersion en partie composé de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , dans l'objectif d'étudier les mécanismes de diffusion de l'oxygène au sein de la couche interne.

A partir de la synthèse des résultats présentés dans ce chapitre et le précédent, un mécanisme décrivant le phénomène de corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux hydrogéné à haute température sera proposé, et discuté en regard des résultats dont font état les études antérieures.

## 1. Etude de la cinétique de croissance des couches d'oxyde

Les résultats présentés dans ce paragraphe s'articulent autour de deux démarches expérimentales différentes. Ainsi, une première partie sera consacrée à la détermination des cinétiques d'oxydation, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, des alliages 600 et 690, différents états de surface de ce dernier étant étudiés. Dans la deuxième partie de ce paragraphe, des caractérisations par MEB et MET, complémentaires à celles réalisées dans le chapitre 3 seront présentées et serviront de base à la discussion des résultats de cinétique.

### 1.1. Cinétiques expérimentales d'oxydation

Comme cela a été discuté au paragraphe 2 du chapitre 1, plusieurs techniques de mesure ont été utilisées, dans le cadre d'études antérieures [Gar98, Car02a, Mac04a], dans l'objectif de mesurer l'épaisseur des couches d'oxyde se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire, et d'en déduire les courbes cinétiques d'oxydation à partir de mesures obtenues pour différentes durées d'exposition. Ces travaux ont montré, d'une part, que l'épaisseur de la couche d'oxyde était de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et d'autre part, que parmi les techniques mises en oeuvre, l'utilisation de l'XPS et du SIMS en mode profil, ainsi que le dosage de l'oxygène par NRA étaient les méthodes les mieux adaptées [Car02a, Mac04a].

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude, notamment sur coupe transverse par MET, où l'épaisseur de la couche d'oxyde peut être observée localement, ou dans le cadre des analyses de surface par XPS, pour lesquelles la présence ou l'absence des pics associés aux nickel et chrome métalliques renseigne sur l'épaisseur de l'oxyde (typiquement inférieure ou supérieure à 10 nm), permettent de confirmer que les épaisseurs à mesurer évoluent entre un et quelques dizaines de nm.

Dans cette gamme d'épaisseur, la technique retenue est le dosage de l'oxygène par NRA. En effet, cette technique permet d'une part de doser de très faibles quantités d'oxygène [Sea04], mais aussi d'éviter les problèmes liés à l'abrasion des couches d'oxyde, notamment en termes de planéité du fond du cratère, susceptibles d'apparaître lors de l'utilisation du SIMS ou de l'XPS en mode profil.

#### 1.1.1. Détermination de l'épaisseur des couches d'oxyde

Les échantillons d'alliages 600 et 690, exposés en milieu de type primaire, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, ont été analysés par NRA, à partir d'un faisceau de deutons incidents d'une énergie de 900 keV. Deux exemples de spectre des protons émis par réaction nucléaire sont présentés sur la figure 4.1. Trois ou quatre pics peuvent être observés, associés à des protons émis par plusieurs réactions nucléaires. Outre les deux pics associés aux réactions  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$  mettant en jeu l'isotope de masse 16 de l'oxygène, l'interaction entre les deutons incidents et le carbone de masse 12 et l'azote de masse 14, issus de la contamination de la surface par l'air, peut conduire à l'apparition de deux pics, associés aux réactions  $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}(d,p_5)^{15}\text{N}$ .

Le dosage de l'oxygène se fait par quantification des protons émis par la réaction  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ , qui est la plus intense. Cette quantification est réalisée à l'aide du logiciel SIMNRA, les résultats obtenus à l'aide de ce logiciel étant étalonnés à partir d'échantillons de

référence constitués d'une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> d'épaisseur connue sur un substrat de tantale (la procédure d'étalonnage est présentée en annexe 4).

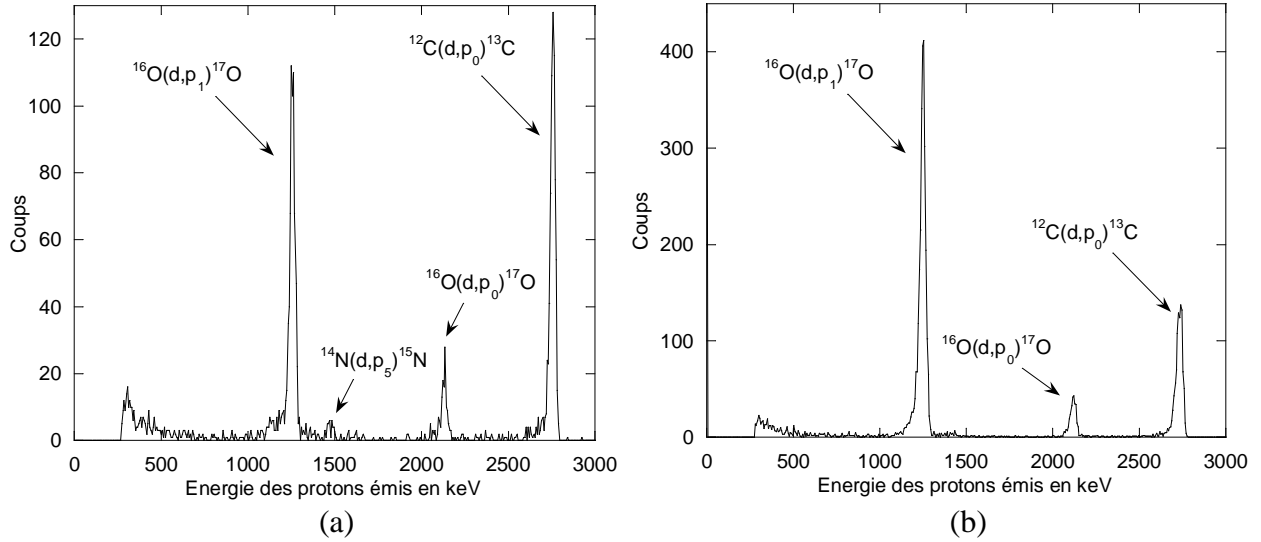


Figure 4.1 : Spectres obtenus par NRA, pour une énergie des deutons incidents de 900 keV, sur deux échantillons d'alliage 690, l'un (a) poli et exposé 406 heures et l'autre (b) ayant subi une implantation d'ions Xe<sup>3+</sup> (voir chapitre 2) avant un essai de corrosion de 304 heures, en milieu de type primaire à 325 °C.

L'analyse par NRA conduit à la détermination d'un nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface. Cette mesure peut être convertie en une épaisseur équivalente de couche d'oxyde, moyennant deux hypothèses concernant sa nature et sa structure :

- elle est supposée compacte et d'épaisseur uniforme,
- elle est constituée d'un oxyde unique.

Ces deux hypothèses conduisent à une erreur systématique sur le calcul de l'épaisseur de la couche d'oxyde, dont l'influence est minimisée, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, par la quasi élimination de la couche externe non compacte. Dans ces conditions, le chromite mixte de nickel et de fer est majoritaire au sein de la structure multicouche et l'épaisseur équivalente peut être déterminée en supposant que ce spinelle est l'unique constituant de la couche d'oxyde, à partir de l'expression :

$$e_{eq} = \frac{q \times (M_{NiCr_2O_4} + M_{FeCr_2O_4})}{4 \times (\rho_{NiCr_2O_4} + \rho_{FeCr_2O_4}) \times N_A} \quad (E.4.1),$$

où  $e_{eq}$  représente l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde supposée unique et compacte,  $q$ , la quantité d'atomes d'oxygène par unité de surface déterminée par NRA,  $N_A$ , le nombre d'Avogadro,  $M$  et  $\rho$  représentant respectivement les masses molaires et volumiques de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (226,7 g.mol<sup>-1</sup> et 5,24 g.cm<sup>-3</sup>) et FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (223,8 g.mol<sup>-1</sup> et 5,06 g.cm<sup>-3</sup>). Une moyenne des masses molaires et volumiques de ces deux spinelles est réalisée dans l'objectif d'approximer les valeurs de  $M$  et  $\rho$  représentatives du chromite mixte de nickel et de fer.

### 1.1.2. Courbes cinétiques expérimentales

A partir de la méthode présentée au paragraphe précédent, les cinétiques d'oxydation des alliages 600 et 690 ont été établies, en milieu de type primaire à 325 °C et en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, et sont présentées sur la figure 4.2.

Plusieurs points doivent toutefois être précisés. Dans le cas de l'alliage 600, seuls les échantillons polis ont été étudiés. En revanche, concernant l'alliage 690, trois états de surface ont fait l'objet d'investigations :

- des plaquettes polies suivant la procédure indiquée dans le chapitre 2 et utilisées dans le cadre des caractérisations présentées au chapitre 3,
- des plaquettes polies ayant subi une implantation d'ions  $\text{Xe}^{3+}$  telle que décrite au chapitre 2, dont l'intérêt est de simuler un écrouissage superficiel, par une augmentation du taux de défauts de surface, tout en conservant un état poli miroir,
- des plaquettes polies ayant subi un marquage à l'or, suivant une procédure qui sera décrite dans la deuxième partie de ce chapitre, ces échantillons permettant d'étudier l'influence de la présence de ces marqueurs sur la cinétique d'oxydation.

Parmi les mesures présentées sur la figure 4.2, seuls les points correspondant à l'alliage 690 poli et exposé durant 452 et 550 heures ont été obtenus en cumulant deux durées d'essai, ces deux échantillons ayant fait l'objet d'expériences de corrosion séquentielles, dans le cadre de l'étude de la diffusion de l'oxygène par traceur, présentée également dans la deuxième partie de ce chapitre.

Enfin, un seul essai d'une durée de 858 heures a été réalisé dans le cadre de cette étude, en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions. L'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde déterminée par NRA sur les échantillons d'alliage 600 et 690 exposés au cours de cet essai n'est donc pas représentative de celle de la couche protectrice, mais de la somme des couches interne et externe. Cet essai présente toutefois l'intérêt de pouvoir conduire à une estimation de l'épaisseur de la couche interne pour une durée beaucoup plus importante que celle des essais réalisés en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

Dans l'objectif de réaliser cette estimation, la quantité de cristallites par unité de surface ( $n$ ), présents sur les échantillons d'alliages 600 et 690 exposés 858 heures, a été déterminée à partir des observations par MEB présentée au paragraphe 1 du chapitre 3 (figures 3.5 (b) et 3.6 (a)). Pour chaque cristallite comptée, la taille a été mesurée, permettant une estimation de la taille moyenne de ces cristallites ( $d_{\text{moy}}$ ). L'épaisseur d'oxyde équivalente aux cristallites présentes ( $e_{\text{ext}}$ ) a ainsi pu être calculée, en faisant l'hypothèse de cristallites de forme tétraédrique, à partir de l'expression :

$$e_{\text{ext}} = \frac{\sqrt{2} \times d_{\text{moy}}^3 \times n}{12} \quad (\text{E.4.2}).$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.1, l'incertitude sur la valeur calculée est estimée à environ 20 % et ajoutée à l'incertitude sur les mesures réalisées par NRA.

alliages	$e_{eq}$ , déterminées par NRA (en nm)	nombres moyens de cristallites $n$ (en $\mu m^{-2}$ )	tailles moyennes $d_{moy}$ (en $\mu m$ )	$e_{ext}$ (en nm)	épaisseurs estimées de la couche interne (en nm)
690	64	0,31	1,05	42	22
600	34	0,14	0,95	14	20

Tableau 4.1 : Estimations de l'épaisseur des couches d'oxyde internes sur des plaquettes polies d'alliages 600 et 690 exposées 858 heures en milieu de type primaire à 325 °C, en conditions dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

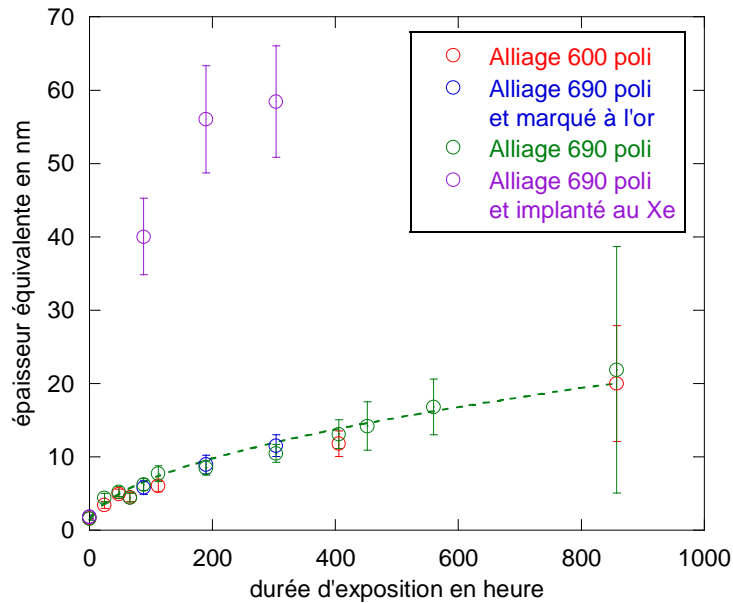


Figure 4.2 : Courbes cinétiques de croissance de la couche d'oxyde protectrice se formant à la surface de plaquettes polies d'alliages 600 et 690, exposées en milieu de type primaire à 325 °C, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, sauf dans le cas de l'essai d'une durée de 858 heures. La courbe en pointillés représente l'ajustement parabolique des mesures réalisées sur les plaquettes polies d'alliage 690.

Les cinétiques d'oxydation présentées sur la figure 4.2 mettent en évidence plusieurs tendances. Concernant la nature de l'alliage, le faible écart entre les résultats expérimentaux obtenus à partir des alliages 600 et 690 ne permet pas, en raison des incertitudes de mesure, de statuer clairement quant à l'influence du taux de chrome sur la cinétique d'oxydation.

Il semble, au vu de ces mesures d'épaisseur, que la teneur en chrome de l'alliage n'a pas d'influence sur la cinétique d'édification de la couche protectrice. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par SIMS, par Carrette *et al.* sur les alliages 600 [Car02a] et 690 [Car02a, Car03] exposés en milieu dynamique non saturé à 325°C.

Toutefois, il peut être remarqué que pour chaque point expérimental, la couche protectrice semble systématiquement moins épaisse sur l'alliage 600 que sur l'alliage 690. Si l'écart entre les mesures d'épaisseur réalisées sur ces deux alliages ne résulte que d'une incertitude de mesure, statistiquement, ce type de tendance ne devrait pas être observé.

Cette dernière remarque peut être rapprochée des résultats obtenus par Machet [Mac04a] (présentés sur la figure 1.5 du chapitre 1), révélant que l'alliage le plus riche en chrome forme

la couche protectrice la plus épaisse. Cette dernière observation est cohérente avec les cinétiques de relâchement mesurées *in situ* et en continu [Car02a] en milieu de type primaire à 325°C (présentés sur la figure 1.4 du chapitre 1), mettant en évidence une quantité de cations relâchés plus importante lors de la corrosion de l'alliage 600, par rapport aux essais réalisés sur l'alliage 690.

Les résultats présentés sur la figure 4.2 montrent en revanche clairement que la présence des marqueurs d'or n'a aucune influence sur la cinétique d'oxydation de l'alliage 690. L'intérêt de ce résultat sera discuté plus en détails au paragraphe 2 de ce chapitre, dans la partie traitant des expériences de marquage.

La courbe cinétique d'oxydation des plaquettes polies en alliage 690 semble suivre une loi de type parabolique (figure 4.2), classiquement observée dans le cas de l'oxydation des métaux purs sous gaz à haute température et souvent caractéristique d'un régime pur de diffusion [Sar00]. Ce comportement est assez éloigné des résultats expérimentaux mis en évidence dans les études antérieures [Car02a, Car03, Mac04a, Mac04b, Gal06, Mac07], dans lesquelles les cinétiques de croissance de la couche protectrice sont souvent décrites comme initialement rapides, puis tendant vers une épaisseur limite (loi cinétique de type asymptotique) [Car02a, Car03], ou présentant une forte diminution de la vitesse avec le taux d'avancement (loi de type logarithmique) [Mac04a, Mac04b, Gal06, Mac07].

L'influence de l'état de surface de l'alliage est en revanche beaucoup plus nette. Les résultats obtenus sur les échantillons ayant subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$  semblent révéler un comportement en adéquation avec les résultats issus de la littérature [Car02a, Car03, Mac04a, Mac04b, Gal06, Mac07]. Comme dans ces travaux, la vitesse expérimentale est initialement très rapide, une décroissance importante de la vitesse avec le taux d'avancement semblant également être observée, même si la réalisation d'un essai supplémentaire de durée plus longue aurait permis de le mettre en évidence sans ambiguïté.

Il est de plus intéressant de remarquer que si les allures des courbes cinétiques d'oxydation sont notablement différentes sur les échantillons d'alliage 690 ayant ou non subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$ , les épaisseurs des couches protectrices formées le sont également, ces dernières étant beaucoup plus épaisses sur les échantillons présentant le plus fort taux de défauts de surface.

La comparaison entre les résultats obtenus dans le cadre de cette étude et ceux recensés dans la littérature peut être affinée en comparant les états de surface initiaux des échantillons. Comme cela a été montré dans le chapitre 2 (figure 2.2), les plaquettes polies utilisées dans le cadre de cette étude présentent un écrouissage superficiel résultant de leurs découpe et polissage mais pas de couche de microstructure perturbée caractérisée par une faible taille de grains [Car02a, Del04].

Les plaquettes utilisées par Carrette présentent en revanche une couche très finement polycristalline en surface de l'alliage (sur une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres), caractérisée par une très forte densité de défauts [Car02a]. Machet n'a pas caractérisé finement l'état de surface des ses échantillons, mais ceux-ci se présentent sous la forme de feuillets obtenus par emboutissage de tube sous presse hydraulique [Mac04a]. Dans ces conditions de mise en forme, il est possible de supposer que ces échantillons présentent un très fort taux d'écrouissage résiduel.



Ces deux états de surface semblent pouvoir être rapprochés de celui correspondant aux plaquettes ayant subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$  utilisées dans le cadre de cette étude. Cette implantation a généré des défauts de surface sur une profondeur de l'ordre de la centaine de nanomètres, qui semblent jouer le rôle d'un écrouissage superficiel équivalent. Ces trois états de surface, supposés proches en termes de taux de défauts, conduisent à l'observation de courbes cinétiques d'oxydation du même type, présentant une importante vitesse initiale et une décroissance rapide de cette vitesse avec l'avancement (comme, par exemple, sur les courbes cinétiques d'oxydation publiées par Machet <sup>[Mac04a]</sup> et reportées sur la figure 1.5 du chapitre 1).

Les plaquettes polies mises en œuvre dans ces travaux présentent un écrouissage superficiel plus faible, ce qui conduit à la fois, à une vitesse de croissance initiale de la couche d'oxyde plus faible, mais aussi à une décroissance moins rapide de cette vitesse avec l'avancement, conduisant à une courbe cinétique dont l'allure est notablement différente de celle obtenue sur les échantillons implantés au  $\text{Xe}^{3+}$ .

Les résultats présentés sur la figure 4.2 ont donc révélé une influence très nette du taux de défauts ou d'écrouissage de surface sur la cinétique de croissance de la couche protectrice. Dans l'objectif de mieux comprendre par quel mécanisme le taux de défauts de surface peut ainsi influencer la cinétique d'oxydation des alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire, une étude expérimentale, de la nature et de la structure, des couches d'oxyde se formant sur les plaquettes d'alliage 690 implantés au  $\text{Xe}^{3+}$ , ainsi que sur un échantillon tubulaire exposé durant 304 heures, est présentée au paragraphe suivant.

## 1.2. Etude de l'influence du taux de défauts de surface de l'alliage sur la nature et la structure de la couche d'oxyde

Cette étude s'articule, comme la première partie du chapitre 3, autour d'observations par MEB et MET. L'objectif des observations de surface par MEB est de vérifier que l'augmentation significative de l'épaisseur des couches d'oxyde, mise en évidence par NRA sur les échantillons ayant subi une implantation au  $\text{Xe}^{3+}$ , n'est pas la conséquence de l'édification d'une couche externe. L'utilisation du MET et des techniques d'analyses associées a pour but d'apporter des éléments de réponse, quant aux modifications structurales ou de composition de la couche protectrice, susceptibles d'expliquer les différences entre les courbes cinétiques obtenues sur les deux états de surface.

### 1.2.1. Etude morphologique de la couche d'oxyde externe par MEB

Les observations de surface, réalisées sur des échantillons d'alliage 690 implantés au  $\text{Xe}^{3+}$  et exposés durant 190 et 304 heures en milieu de type primaire à 325 °C, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions sont présentés sur la figure 4.3. Le nombre de cristallites de ferrite de nickel par unité de surface est très élevé par rapport à celui observé sur des échantillons d'alliage 690 simplement polis et exposés dans les mêmes conditions, sur lesquels ces cristallites sont quasiment absents, comme cela a été mis en évidence au chapitre 3 (figures 3.1 (d) et (e)). Parallèlement, les cristallites formées sur les échantillons présentant un état de surface perturbé semblent en général plus petites que celles observées sur les échantillons simplement polis (figure 3.1 (f)).

La contribution de ces cristallites à l'épaisseur de la couche se formant à la surface des alliages ayant subi une implantation au  $\text{Xe}^{3+}$  peut être évaluée par une méthode similaire à

celle mise en œuvre au paragraphe 1.1.2. de ce chapitre, dans l'objectif d'estimer la part de la couche externe intervenant dans la mesure d'épaisseur réalisée par NRA.

Les résultats obtenus à partir des observations présentées sur la figure 4.3 sont rassemblés dans le tableau 4.2. Ces résultats montrent que même si le nombre de cristallites observées par unité de surface sur ces échantillons est conséquent, l'influence de ces cristallites sur l'épaisseur équivalente de la couche interne, déterminée par NRA, est suffisamment faible pour être négligée devant l'incertitude de mesure.

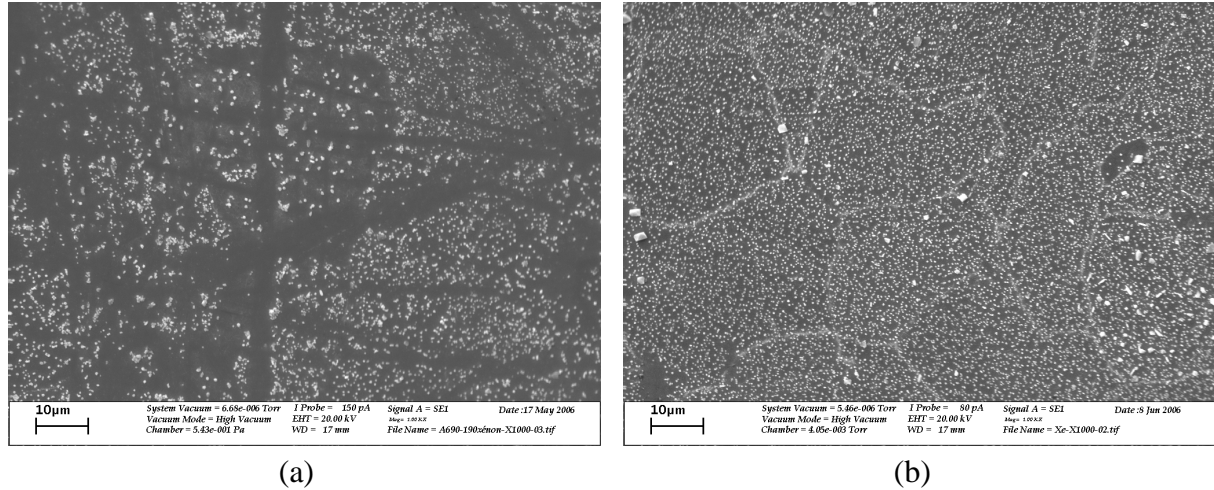


Figure 4.3 : Observations par MEB, en électrons secondaires, de la surface de la couche d'oxyde se formant sur des échantillons d'alliage 690 ayant subi une implantation au  $\text{Xe}^{3+}$ , exposés en milieu de type primaire à 325 °C durant (a) 190 heures et (b) 304 heures, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

durées (en heure)	$e_{\text{eq}}$ , déterminées par NRA (en nm)	nombres moyens de cristallites $n$ (en $\mu\text{m}^{-2}$ )	tailles moyennes $d_{\text{moy}}$ (en $\mu\text{m}$ )	$e_{\text{ext}}$ (en nm)	épaisseurs estimées de la couche interne (en nm)
190	56	0,29	0,25	0,5	55,5
304	58,5	0,45	0,3	1,5	57

Tableau 4.2 : Estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne sur des plaquettes polies d'alliages 690 ayant subi une implantation au  $\text{Xe}^{3+}$ , exposés en milieu de type primaire à 325°C, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

Si la présence de ces cristallites ne contribue pas de manière significative à la mesure de l'épaisseur de la couche protectrice par NRA, elle montre en revanche que la précipitation depuis le volume de la solution n'est *a priori* pas le seul vecteur de l'édification de la couche externe. Les défauts de surface induits par l'implantation de  $\text{Xe}^{3+}$  semblent jouer le rôle de sites préférentiels de germination, dont le rôle n'est pas négligeable dans le mécanisme d'édification de la couche externe. Deux hypothèses peuvent alors être émises concernant l'apparition de ces cristallites :

- soit elles se forment à partir des concentrations en cations métalliques caractéristiques de la solution, la précipitation depuis le volume étant facilitée par la présence d'une forte densité de sites préférentiels pour la germination des cristallites,

- soit le taux de défauts ou d'écrouissage de surface conduit à une augmentation significative de la vitesse initiale de relâchement, comme cela a déjà été mis en évidence [Car02c], entraînant une sursaturation locale en cations métalliques au voisinage de la surface, dans la couche limite de diffusion, dont la conséquence est une précipitation sur ces mêmes sites préférentiels de germination [McI79, Lis87, Rob91].

Ces dernières observations de la couche externe complètent celles déjà présentées dans le chapitre 3, et seront discutées en détails dans la troisième partie de ce chapitre, dans l'objectif de proposer un certain nombre d'hypothèses concernant les mécanismes d'édification de cette partie de la structure multicouche.

### 1.2.2. Etude de la couche d'oxyde en coupe transverse par MET

L'étude de la couche d'oxyde protectrice formée lors de l'exposition, en milieu de type primaire à 325 °C, de deux échantillons d'alliage 690 présentant des états de surface perturbés, est présentée dans ce paragraphe.

Les premières observations ont été réalisées sur une plaquette polie ayant subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$  et une durée d'exposition de 304 heures en milieu de type primaire. La faible rugosité de cet échantillon se prête bien à une étude par MET sur coupe transverse et des comparaisons avec les résultats, présentés au chapitre 3, obtenus sur des échantillons simplement polis permettront de dégager des hypothèses concernant l'influence du taux de défaut de surface sur l'édification de la couche protectrice.

Des observations ont aussi été réalisées sur un échantillon tubulaire d'alliage 690 (présenté dans le chapitre 2), exposé lui aussi en milieu de type primaire durant 304 heures, et caractéristique de l'état de surface des tubes industriels de générateur de vapeur. Si cet échantillon se prête mal à des analyses fines par MET sur coupe transverse, notamment en raison de sa rugosité, il présente l'intérêt d'être représentatif d'un état de surface nettement plus dégradé que celui des plaquettes implantés au  $\text{Xe}^{3+}$ . Dans ces conditions, l'étude de cet échantillon permettra de vérifier certaines des hypothèses proposées à partir de la comparaison des résultats obtenus sur les états de surface polis, et ayant ou non subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$ .

#### **1.2.2.1. Couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 implanté au $\text{Xe}^{3+}$ et exposé 304 heures**

Les observations réalisées par MET sur coupe transverse, sur un échantillon d'alliage 690 implanté au  $\text{Xe}^{3+}$  et exposé durant 304 heures en milieu de type primaire à 325 °C, sont présentés sur la figure 4.4. La couche d'oxyde protectrice est compacte mais le contraste observé sur la figure 4.4 (a) semble mettre en évidence une importante quantité de défauts structuraux au sein de cette couche.

Le profil de composition associé à cette image en champ sombre est présenté sur la figure 4.4 (b). La composition de la couche d'oxyde protectrice est similaire à celle observée sur les plaquettes simplement polies, cette couche étant d'autant plus riche en chrome que la distance entre la zone analysée et l'interface alliage / oxyde diminue. Le profil de Xe montre que la profondeur affectée par le traitement d'implantation est de l'ordre de 100 à 200 nm. Il est de plus possible de remarquer que, mis à part dans une zone se trouvant au voisinage direct de l'interface oxyde / milieu, la majeure partie de la couche d'oxyde contient du Xe, ce

qui peut laisser supposer que sa croissance se fait majoritairement au dépens de l'alliage, comme cela a déjà été montré par Carrette <sup>[Car02a, Car03]</sup> sur le même type d'échantillons.

La principale différence mise en évidence sur ce profil, par rapport aux résultats (présentés au chapitre 3) obtenus sur les échantillons d'alliage 690 simplement polis, est l'observation d'une zone légèrement déchromée, s'étendant sur une vingtaine de nanomètres, après seulement 304 heures d'exposition en milieu aqueux à haute température, alors que ce type de phénomène n'a pas été observé, même après 858 heures d'exposition, sur les échantillons simplement polis. La reproductibilité de ce résultat sur la totalité des profils de composition réalisés sur cet échantillon a permis de lever le doute quant à un éventuel artefact.

Deux images de l'interface interne de la couche d'oxyde, réalisée en mode HRTEM, sont présentées sur la figure 4.4 (c). Les diffractogrammes associés aux deux zones encadrées en blanc, obtenus par transformée de Fourier (figure 4.4 (d) et (e)) révèlent, d'une part, une couche d'oxyde continue ayant la structure cristallographique du chromite de nickel et d'autre part, la présence de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au voisinage de l'interface alliage/oxyde.

Si ces deux oxydes ont été observés sur les plaquettes polies d'alliage 690 étudié dans le chapitre 3, il est intéressant de remarquer qu'au moins un nodule de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été observé sur chacune des images haute résolution réalisées sur l'échantillon exposé 304 heures et ayant subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$ . Le même type de résultat n'a pas été observé sur les plaquettes d'alliage 690 simplement polies, sur lesquelles la présence de ces nodules était plus rare.

Les défauts de surface, générés dans l'alliage par l'implantation de  $\text{Xe}^{3+}$ , semblent donc jouer le rôle de sites préférentiels de germination <sup>[Del69]</sup> pour les nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , l'existence de ces sites impliquant une augmentation de la fréquence de germination des nodules. Cette hypothèse peut être étayée par l'observation d'une couche légèrement déchromée en surface de l'alliage sous-jacent, l'apparition de cette couche étant cohérente avec la formation d'une plus grande quantité de sesquioxyde de chrome. Les résultats obtenus sur l'échantillon tubulaire permettront de compléter ces observations et de discuter des hypothèses proposées, concernant l'influence du taux de défauts de surface sur l'apparition à la fois des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de la couche déchromée.

La figure 4.5 présente une comparaison de deux images obtenues en mode STEM-HAADF sur deux plaquettes polies d'alliage 690, l'une ayant été implantée au  $\text{Xe}^{3+}$  avant d'être exposée 304 heures en milieu de type primaire (a) et l'autre étant simplement exposée dans le même type de milieu durant 858 heures (b). Sur ces deux images, il apparaît que la couche d'oxyde formée sur l'échantillon dont l'état de surface est perturbé présente une densité de défauts de structure beaucoup plus importante. Les images MET sous-focalisées, obtenues sur ces deux échantillons (figure 4.5 (c) et (d)), permettent d'obtenir une image du réseau de grains ou de sous-grains caractéristique de chacune de ces couches d'oxyde. Ce réseau apparaît là encore beaucoup plus dense dans le cas de l'échantillon présentant un état de surface modifié. Si la taille des grains d'oxyde semble être de l'ordre de la vingtaine de nanomètre au sein de la couche formée sur la plaquette polie et exposée 858 heures, l'oxyde de l'échantillon implanté au  $\text{Xe}^{3+}$  apparaît comme très finement polycristallin, la taille de grains ou de sous-grains étant de l'ordre de quelques nanomètres.

Les résultats obtenus sur ces deux échantillons mettent ainsi clairement en évidence l'influence du taux de défauts de surface de l'alliage sur la cristallinité de la couche d'oxyde

protectrice formée. Une hypothèse peut dès lors être émise quant à l'augmentation significative de la vitesse de croissance de l'oxyde protecteur, observée sur les courbes présentées sur la figure 4.2, dans le cas des échantillons présentant un état de surface dégradé. Dans l'hypothèse où l'étape limitante de la croissance de cette couche est un processus de diffusion à travers l'oxyde, l'augmentation du taux de défauts de surface de l'alliage, conduisant à une densification du réseau de joints de grains au sein de la couche protectrice, peut expliquer l'augmentation significative de la cinétique d'oxydation par l'apport des courts-circuits de type joints de grains au processus diffusionnel. En revanche, si cette hypothèse permet d'expliquer une augmentation significative de la vitesse d'oxydation, elle ne permet en aucun cas d'expliquer la diminution rapide de cette vitesse avec le taux d'avancement, comme le montre la figure 4.2, et dont les résultats de la littérature font clairement état [Car02a, Mac04a].

#### **1.2.2.2. Couche d'oxyde formée sur l'échantillon tubulaire d'alliage 690 exposé 304 heures**

Sur la figure 4.6 sont présentés une image en mode STEM-HAADF (a) et le profil de composition associé (b), obtenus sur une coupe transverse d'un échantillon tubulaire d'alliage 690, exposé durant 304 heures en milieu de type primaire à 325 °C. Ni la géométrie, ni l'état de surface de ce type d'échantillon ne se prêtent bien à la méthode mise en œuvre pour la préparation des lames minces. Toutefois, même si l'observation de la couche d'oxyde est moins nette (figure 4.6 (a)) que celles réalisées précédemment, le profil de composition obtenu par EDX sur cet échantillon met clairement en évidence la présence d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent, s'étendant sur une profondeur de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Ce résultat est complété par les images en haute résolution présentées sur la figure 4.7 ((a) et (c)) et les diffractogrammes respectivement associés ((b) et (d)). Si la couche d'oxyde protectrice est toujours constituée d'une couche continue dont la structure cristallographique est celle du chromite de nickel (figure 4.7 (c) et (d)), une augmentation significative de la taille et du nombre des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , par rapport à l'échantillon ayant subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$ , a été observée sur toutes les images réalisées en mode HRTEM, dont un exemple est présenté sur la figure 4.7 (a). Ces nodules forment sur cet échantillon une couche quasiment continue et finement polycristalline (figure 4.7 (b)).

Ces résultats tendent à corroborer les liens existant entre le taux de défauts de surface de l'alliage, la fréquence de germination des nodules et l'apparition d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent. De plus, l'aspect finement polycristallin de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quasiment continue observée sur cet échantillon peut être attribué à la coalescence des nodules.

Ainsi, un taux de défauts plus ou moins élevé, en surface de l'alliage sous-jacent, pourrait conduire à une augmentation plus ou moins significative de la fréquence de germination des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , et par suite, à leur coalescence plus ou moins rapide sous la forme d'une couche continue. La formation de cette couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , plusieurs fois évoquée dans la littérature [Car02a, Pan02, Mac04a] conduirait à l'apparition d'une couche significativement déchromée en surface de l'alliage sous-jacent, telle que celles déjà observées dans le cadre d'études antérieures [Car02a, Pan02, Del04].

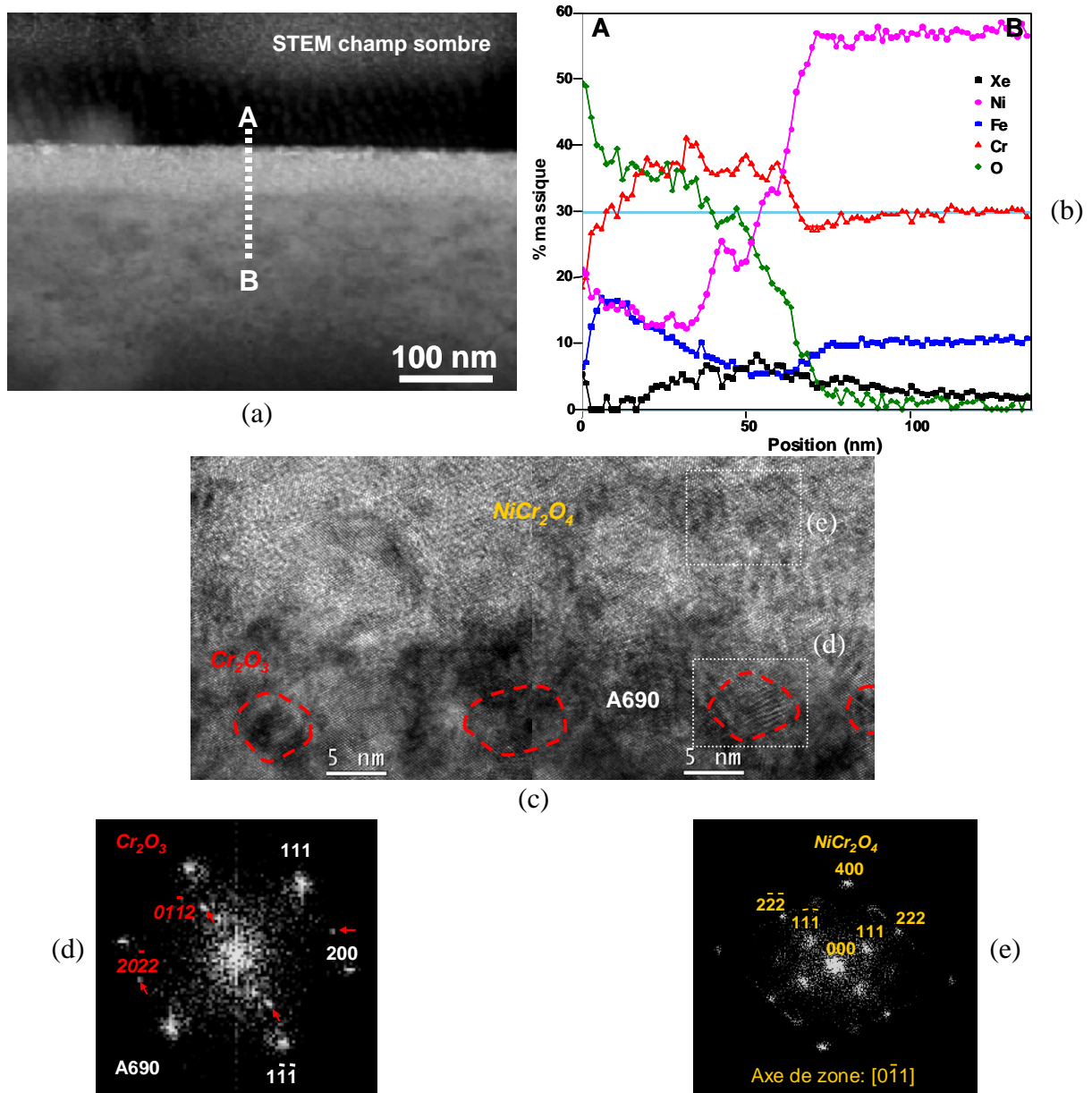


Figure 4.4 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'alliage 690 ayant subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$  et exposé 304 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) image en mode STEM en champ sombre et (b) profil de composition par EDX associée, (c) image en mode HRTEM, (d) et (e) étant les diffractogrammes, obtenus par transformée de Fourier, associés aux zones encadrées en blanc sur l'image (c).

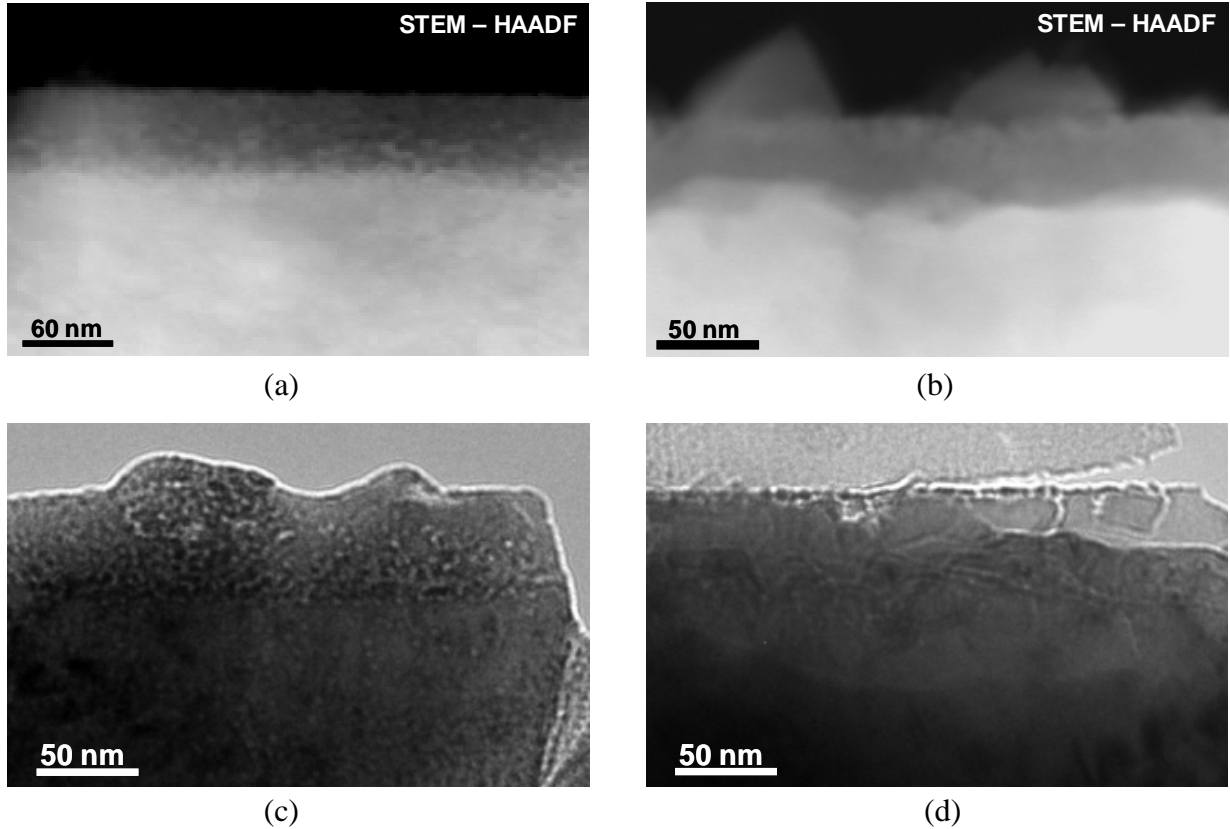


Figure 4.5 : Comparaison des observations par MET réalisées sur les coupes transverses de deux échantillons d'alliage 690 exposé en milieu de type primaire à 325 °C : images en modes STEM-HAADF (a) et (b), et MET (c) et (d), obtenues respectivement sur une plaquette polie ayant subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$  et exposée 304 heures et sur une plaquette polie exposée 858 heures.

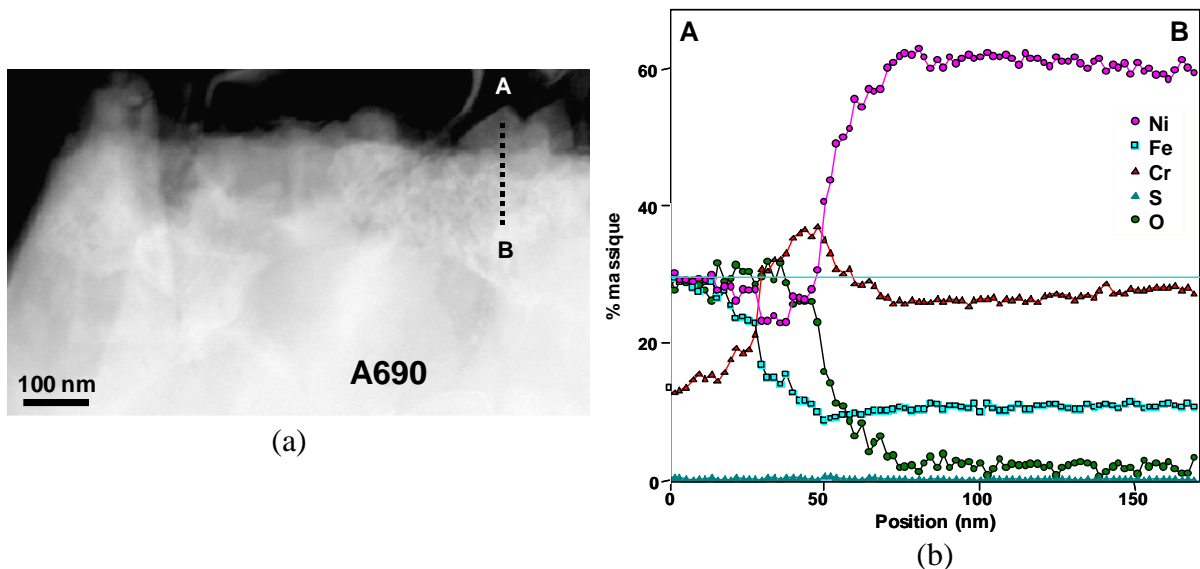


Figure 4.6 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon tubulaire d'alliage 690 exposé 304 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) image en mode STEM-HAADF et (b) profil de composition par EDX associé.



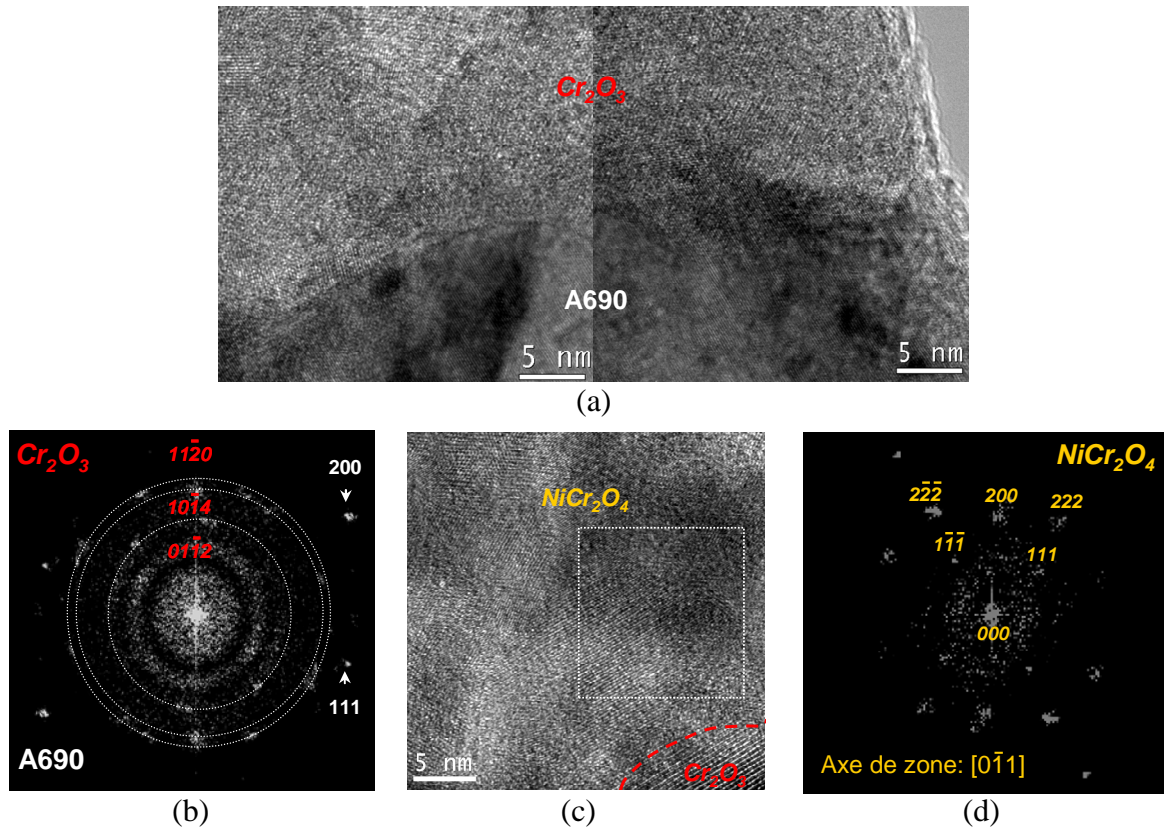


Figure 4.7 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un échantillon tubulaire d'alliage 690 exposé 304 heures en milieu de type primaire à 325 °C : (a) et (c) images en mode HRTEM, (b) et (d) étant les diffractogrammes, obtenus par transformée de Fourier, respectivement associés à l'image (a) et à la zone encadrée en blanc sur l'image (c).

### 1.3. Bilan de l'étude cinétique

Les résultats présentés dans cette partie ont permis de discuter de l'influence d'un certains nombres de paramètres physico-chimiques sur la cinétique de croissance de l'oxyde, ainsi que des mécanismes pouvant être à l'origine des variations de comportement cinétique observées selon les états de surface initiaux.

Plusieurs points ont pu être dégagés de cette étude. Ainsi, aucune influence significative du taux de chrome sur les cinétiques d'oxydation n'a pu être mise en évidence.

Il a pu également être montré, l'importance de ce résultat étant discuté plus en détails dans la seconde partie de ce chapitre, que la présence de marqueurs d'or déposés à la surface de l'alliage 690 n'avait là encore, aucune influence significative sur la croissance de l'oxyde.

Cette étude a en revanche permis de mettre en évidence l'influence du taux de défauts de surface sur la cinétique de croissance de la couche protectrice. Il a ainsi pu être montré que les échantillons d'alliage 690 présentant un faible taux de défauts de surface conduisent à l'obtention d'une courbe cinétique suivant une loi de type parabolique.



En revanche, les échantillons présentant un état de surface détérioré, tel qu'après une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$ , conduisent à une courbe cinétique très différente, caractéristique d'une vitesse initiale de croissance de la couche protectrice plus importante, la décroissance de cette vitesse avec le taux d'avancement semblant aussi nettement plus importante que dans le cas des plaquettes polies. Ce type de résultats est cohérent avec l'allure des courbes cinétiques d'oxydation et de relâchement, publiées dans la littérature et obtenues sur des surfaces présentant des taux d'écrouissage ou de défauts élevés [Car02a, Mac04a].

Les mécanismes par lesquels les défauts de surface influencent la cinétique de croissance de la couche protectrice ont été étudiés à partir d'observations par MET de coupe transverse de couches d'oxyde formées sur des échantillons présentant des états de surface détériorés.

De ces observations, deux tendances ont pu être dégagées. L'augmentation du taux de défauts de surface de l'alliage conduit à une densification du réseau de joints ou sous-joints de grains au sein de la couche protectrice de chromite mixte de fer et nickel, susceptible de jouer le rôle courts-circuits de diffusion, favorisant la cinétique de croissance de cette couche. Si cette hypothèse permet d'expliquer l'augmentation significative de la vitesse initiale de croissance de la couche d'oxyde, elle ne permet en aucun cas d'expliquer la diminution de cette vitesse avec le taux d'avancement.

Outre l'influence du taux de défauts sur la cristallinité de la couche continue de chromite, son rôle dans la formation des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a également été mis en évidence. L'augmentation du taux de défauts conduit à une augmentation de la densité de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface alliage/couche protectrice, qui semblent conduire, dans le cas de l'échantillon issu d'un tube de générateur de vapeur, à la coalescence de ces nodules en une couche quasiment continue. Parallèlement à l'augmentation de la densité de nodules, l'apparition d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent est également observée.

Ce phénomène peut être rapproché des résultats obtenus par Calvarin-Amiri *et al.* [Cal98, Cal99, Cal00a, Cal00b, Cal00c, Cal01a, Cal01b] (présentés au chapitre 1) lors de l'oxydation de l'alliage Ni-20Cr sous air à haute température. Ces auteurs ont notamment montré que l'apparition d'une couche déchromée coïncide avec la coalescence de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour former une couche continue. Ils ont également mis en évidence une augmentation de la densité de précipités de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou de la vitesse de croissance de la couche continue lors de l'application d'une contrainte mécanique, générant des défauts au sein de la structure multicouche. Enfin, une diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage est observée lorsqu'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est formée.

Par analogie avec ces résultats, l'augmentation de la densité de nodules, puis leur coalescence, pourrait expliquer la forte diminution de la vitesse avec le taux d'avancement, mise en évidence sur les échantillons présentant un état de surface détérioré, dans le cadre de ces travaux et des études antérieures [Car02a, Mac04a]. Cette hypothèse, concernant l'existence d'un lien, entre le taux de défauts de surface, la densité de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et la forte diminution de la vitesse de croissance de la couche protectrice avec l'avancement, sera discutée en détail dans la dernière partie de ce chapitre, à la lueur des résultats obtenus dans le second paragraphe, traitant de l'étude expérimentale des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde protectrice.

## 2. Identification des mécanismes de croissance des couches d'oxyde

Deux méthodes expérimentales, visant à mieux appréhender les mécanismes de croissance de la couche protectrice, ont été utilisées dans le cadre de cette étude. Le premier type d'expériences réalisées, présenté dans la première partie de ce paragraphe, met en oeuvre des marqueurs inertes, dans l'objectif de caractériser l'interface de croissance de la couche d'oxyde<sup>[Sar00]</sup> et d'obtenir ainsi des informations concernant la nature de l'espèce diffusante responsable de l'édification de la couche. Un deuxième type d'expériences, mettant en œuvre des essais de corrosion alternée dans des milieux aqueux classiques et enrichis en H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, a également été utilisé, et est présenté dans la deuxième partie de ce paragraphe. Outre la possibilité de déterminer laquelle des interfaces est le siège de la croissance de l'oxyde<sup>[Sar00]</sup>, ces expériences, basées sur l'utilisation de traceurs isotopiques et l'étude de leur distribution au sein de la couche, permettent également d'étudier les mécanismes de diffusion de l'espèce dont le traceur est un isotope<sup>[Bas87, Che03]</sup>.

### 2.1. Expériences basées sur l'utilisation de marqueurs inertes

#### 2.1.1. Principe des expériences

Les expériences utilisant des marqueurs inertes sont couramment utilisées dans l'étude des mécanismes d'oxydation des métaux et alliages, aussi bien en milieu gazeux<sup>[Tyl60, You86, Bai96, Gra99, Ber06]</sup> qu'en milieu aqueux<sup>[Whi68, Bai96, Gra99, Car02a, Car03]</sup>. Ce type d'expérience se déroule en quatre étapes.

L'objectif de la première étape est de marquer la surface de l'échantillon. Cette dernière peut être métallique, ou avoir été préoxydée, ce dernier cas de figure étant préférable lors de l'utilisation de marqueurs implantés. Le marquage peut être réalisé, soit par le dépôt ou l'implantation d'un métal noble<sup>[Tyl60, You86]</sup>, soit par l'implantation d'un isotope radioactif tel que le <sup>85</sup>Kr<sup>[Whi68]</sup>, ou encore, comme c'est le cas dans plusieurs études récentes, par l'implantation de xénon<sup>[Bai96, Gra99, Car02a, Car03, Ber06]</sup>.

L'échantillon marqué est ensuite analysé afin de déterminer la position du marqueur avant oxydation, les choix de la technique d'analyse et de la méthode de marquage étant interdépendant. Ainsi, trois techniques ont classiquement été utilisées :

- l'observation des marqueurs sur une coupe transverse de l'échantillon<sup>[Tyl60]</sup>, cette technique n'étant adaptée qu'à l'étude des couches d'oxyde épaisses (de l'ordre de plusieurs microns),
- le sectionnement et la mesure de l'activité résiduelle par spectroscopie des rayons  $\beta$  ou  $\gamma$ <sup>[Whi68]</sup>,
- la spectroscopie RBS<sup>[You86, Bai96, Gra99, Car02a, Car03]</sup>, cette dernière technique présentant l'avantage de pouvoir être utilisée sur de fines couches d'oxyde (d'une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres, la résolution sur la localisation du marqueur en profondeur, fonction de la largeur en énergie des canaux du détecteur, étant typiquement de l'ordre de 1 à 2 nm<sup>[Gra99]</sup>).

L'échantillon peut alors être oxydé, la dernière étape de l'expérience consistant en une seconde analyse, afin de localiser l'emplacement des marqueurs inertes, après croissance de la couche d'oxyde.

Si le choix de la technique d'analyse dépend essentiellement de l'épaisseur des couches d'oxyde à caractériser, celui du marqueur doit satisfaire à un certain nombre d'exigences, le marqueur idéal devant être immobile et ne pas modifier les propriétés de l'oxyde <sup>[Whi68]</sup>, notamment son mécanisme ou sa cinétique de croissance.

### 2.1.2. Méthode de marquage

Comme cela a été montré au paragraphe 1 de ce chapitre, les épaisseurs des couches d'oxyde protectrices formées sur les plaquettes polies en alliage 690 évoluent entre un et une vingtaine de nanomètres, selon la durée de l'exposition en milieu de type primaire à 325 °C. Dans cette gamme d'épaisseur, la seule technique d'analyse adaptée à une étude mettant en œuvre des marqueurs inertes est la spectroscopie RBS. L'utilisation de cette technique d'analyse nécessite l'emploi de marqueur de masse atomique nettement supérieure à celle des constituants de l'alliage, de sorte que le pic associé à la présence des marqueurs soit résolu, sur le spectre enregistré, du front d'apparition des éléments constituant le volume de l'échantillon à analyser <sup>[Tro02]</sup>.

Le marquage par implantation de xénon satisfait bien à cette première condition dans le cas de nombreux alliages <sup>[Bai96, Gra99]</sup>, mais pose d'autres problèmes. Ainsi, lors d'expériences de corrosion en milieu aqueux à haute température, une diminution de la quantité de xénon a plusieurs fois été observée durant l'étape d'oxydation <sup>[Gra99, Car02a, Car03]</sup>. Si le mécanisme conduisant à cette perte n'est pas clairement élucidé <sup>[Gra99]</sup>, celle-ci remet toutefois en cause l'utilisation du xénon comme marqueur immobile en milieu de type primaire. Les résultats obtenus par Carrette *et al.* <sup>[Car02a, Car03]</sup> ont de plus montré que dans le cas des fines couches d'oxyde formées sur les alliages à base nickel en milieu de type primaire, l'implantation de xénon augmente la vitesse d'oxydation. Ce résultat a été confirmé dans le cadre de ces travaux et attribué aux défauts, générés par l'implantation du xénon, en surface de l'alliage. L'influence de cette méthode de marquage sur la cinétique d'oxydation remet en cause le caractère inerte de ce marqueur, vis-à-vis du mécanisme de croissance de l'oxyde.

Afin de tenir compte de ces considérations, une méthode de marquage différente à été retenue dans le cadre de cette étude, le choix du marqueur utilisé s'étant porté sur l'or. L'intérêt de l'utilisation d'un métal noble réside dans le fait que celui-ci peut être déposé en surface de l'alliage, par pulvérisation cathodique <sup>[You86]</sup>, évitant ainsi les modifications de l'état de surface du substrat engendré par l'implantation.

La masse atomique élevée de ce marqueur est parfaitement compatible avec l'analyse des résultats par spectroscopie RBS et permet de supposer que sa diffusion à l'intérieur de l'alliage ou de la couche d'oxyde, à 325 °C, est négligeable. De plus, afin de permettre la caractérisation des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde, l'épaisseur du dépôt d'or réalisé par pulvérisation cathodique doit être faible devant l'épaisseur de la couche d'oxyde se formant durant l'essai de corrosion.

Une procédure, visant à réaliser des dépôts d'or d'une épaisseur équivalente de 1,5 nm a ainsi été mise en œuvre. Ces dépôts ont été réalisés par pulvérisation cathodique, dans les conditions expérimentales suivantes :

- une distance entre anode et cathode de 70 mm,
- une pression d'argon de 0,05 mbar,
- un courant imposé de 21,5 mA,
- une durée de pulvérisation de 15 secondes.

Dans la gamme d'épaisseur (entre 1 et 1,5 nm) prévue par l'abaque fourni par le constructeur du bâti de pulvérisation cathodique (Balzers Union), la mouillabilité de l'or sur le nickel est suffisamment faible pour supposer que le dépôt réalisé sera non protecteur. Un exemple de spectre obtenu par RBS sur un échantillon d'alliage 690 ayant subi ce traitement est présenté sur la figure 4.8. Le pic associé aux ions  $^4\text{He}^+$  rétrodiffusés par l'or apparaît à une énergie de 1854 keV, caractéristique de sa localisation en extrême surface de l'échantillon. Le front d'apparition de l'alliage apparaît quant à lui à une énergie de l'ordre de 1580 keV, caractéristique du nickel, ce constituant de l'alliage étant celui dont la masse atomique est la plus élevée.

La quantité d'or déposée en surface, sur les différents échantillons, a été déterminée en simulant les spectres expérimentaux obtenus à l'aide du logiciel SIMNRA. L'épaisseur équivalente moyenne de la couche d'or, supposée compacte, est de  $(1,3 \pm 0,5)$  nm. Les variations d'épaisseur observées sur les différents échantillons peuvent être expliquées par le procédé mis en œuvre pour réaliser les dépôts. Le bâti de pulvérisation cathodique utilisé dans le cadre de cette étude est un appareil destiné à la métallisation des échantillons avant leur observation par MEB et n'est pas conçu pour réaliser des dépôts aussi minces. De faibles variations conjointes, de la pression d'argon, du courant imposé et la distance anode-cathode peuvent expliquer les variations d'épaisseurs mesurées.

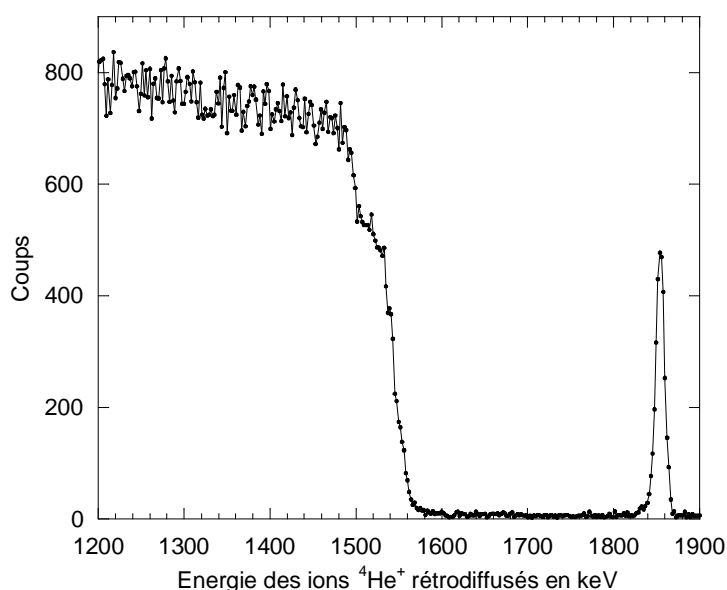


Figure 4.8 : Spectre obtenu par RBS, à partir d'un faisceau incident d'ions  $^4\text{He}^+$  d'une énergie de 2,0 MeV, sur un échantillon d'alliage 690 marqué à l'or.

Enfin, les résultats expérimentaux présentés dans la première partie de ce chapitre ont montré que la présence de ce dépôt d'or n'entraîne pas de variations significatives de la cinétique de croissance des plaquettes polies en alliage 690. Ces résultats permettent de supposer l'inertie de ce marqueur vis-à-vis des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde.

### 2.1.3. Localisation de l'interface de croissance par spectroscopie RBS

Les échantillons d'alliages 690 marqué à l'or, suivant la procédure présentée au paragraphe précédent, ont ensuite été exposés en milieu de type primaire à 325°C, pendant des durées allant de 88 à 304 heures, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions. Une comparaison de spectres obtenus par RBS, sur deux échantillons marqués, non exposé et immergé durant 190 heures, est présentée sur la figure 4.9. En raison de la finesse de la couche d'oxyde (l'épaisseur étant de  $(9 \pm 2)$  nm), très peu de différences entre ces deux spectres peuvent être mises en évidence à cette échelle. Le pic associé aux ions  $^4\text{He}^+$  rétrodiffusés par l'or semble apparaître à la même énergie sur les deux spectres, de même que le front d'apparition des éléments métalliques constituant l'alliage. Il est toutefois possible de remarquer que l'apparition du nickel, élément le plus lourd constitutif de l'alliage, se traduisant par un décrochement du front d'apparition du substrat vers les hautes énergies, est moins intense sur l'échantillon oxydé, ce qui est cohérent avec la formation d'une couche de chromite mixte, nettement moins riche en nickel que l'alliage.

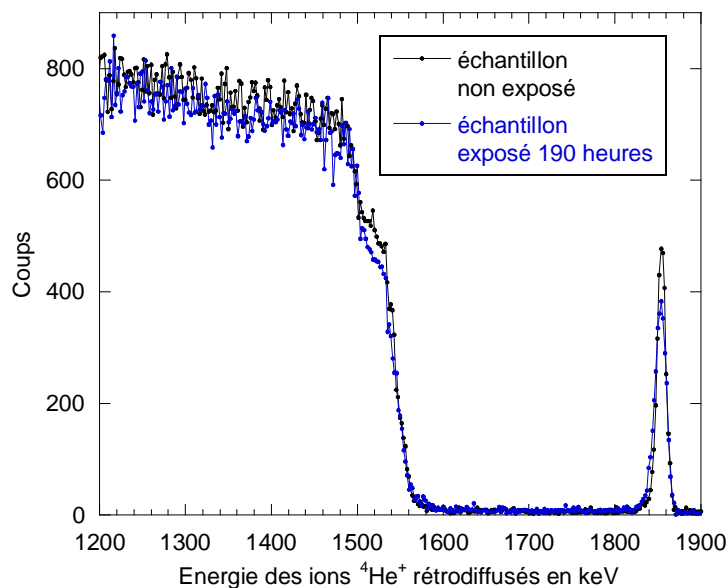


Figure 4.9 : Spectres obtenus par RBS, à partir d'un faisceau incident d'ions  $^4\text{He}^+$  d'une énergie de 2,0 MeV, sur deux échantillons d'alliage 690 marqués à l'or, l'un non exposé en milieu de type primaire à 325 °C et l'autre immergé durant 190 heures.

L'étude des variations en énergie, de la position du pic associé aux ions  $^4\text{He}^+$  rétrodiffusés par l'or, pour différentes durées d'exposition de l'alliage 690 en milieu de type primaire à 325 °C, est présentée sur la figure 4.10. Deux simulations, réalisées à l'aide du logiciel SIMNRA, du déplacement en énergie du pic associé à l'or, dans le cas de la croissance d'une couche de chromite mixte de nickel et de fer, soit à développement interne, soit à développement externe, sont présentées respectivement sur les figures 4.10 (a) et (b). Une croissance de la couche d'oxyde par diffusion anionique n'entraîne aucun décalage en énergie du pic associé à l'or puisque que le marqueur reste localisé en surface de l'oxyde. En revanche, une croissance cationique de la couche conduit à un décalage du pic d'or vers les

basses énergies, traduisant les pertes subis par les ions  $^4\text{He}^+$  interagissant avec l'or, lors de la traversée de la couche. La figure 4.10 (c) présente quant à elle les résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons d'alliage 690, pour différentes durées d'exposition en milieu de type primaire. En raison des variations de la quantité d'or déposée via la méthode de marquage utilisée, les spectres ont été normalisés à l'intensité du sommet du pic d'or, dans l'objectif de faciliter la comparaison des déplacements en énergie.

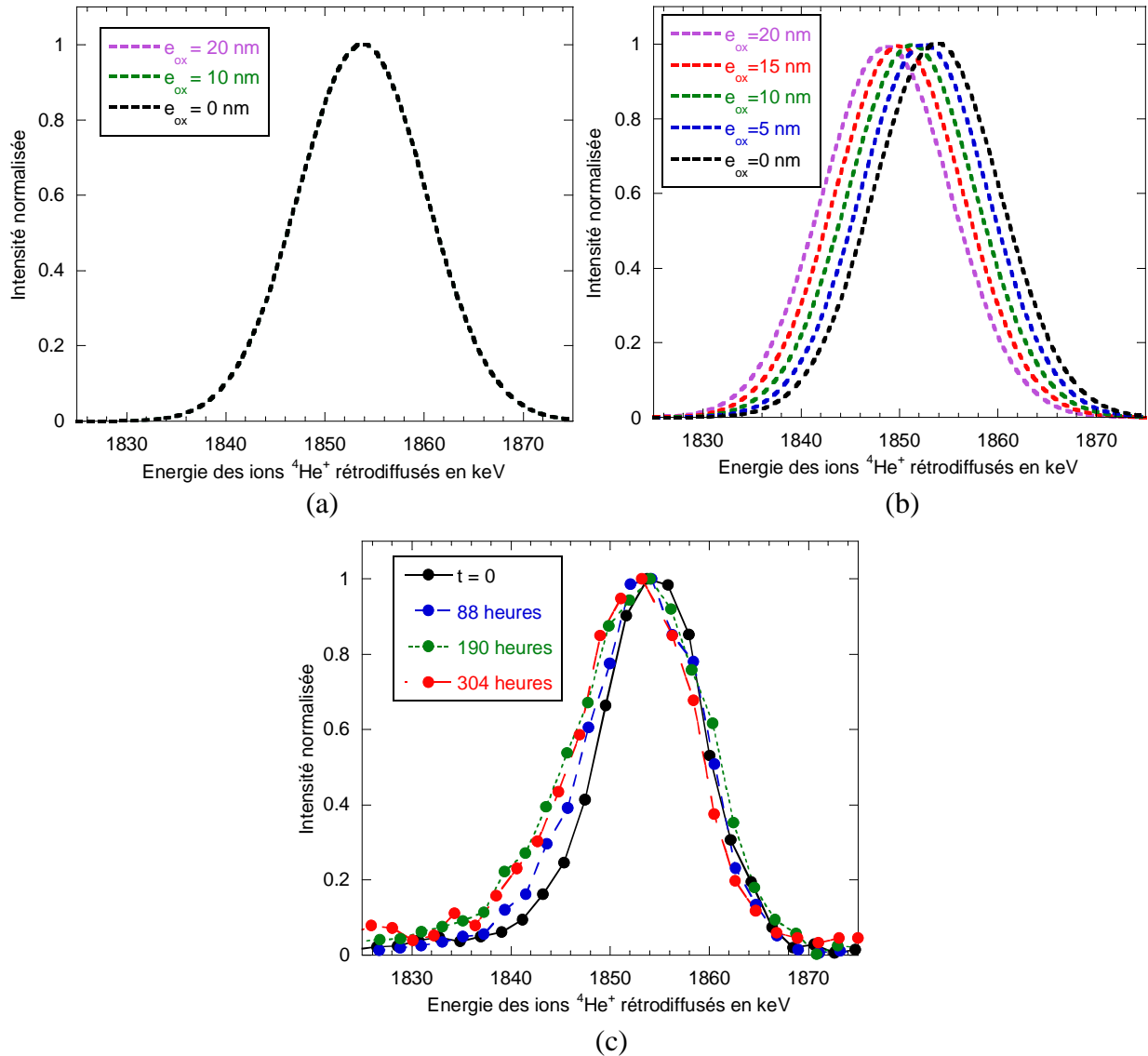


Figure 4.10 : Etude des variations en énergie de la position du pic associé à l'or, pour différentes épaisseurs de couches d'oxyde ou durées d'exposition en milieu de type primaire à 325 °C : spectres simulés à l'aide du logiciel SIMNRA dans le cas de la croissance d'une couche de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$  par diffusion anionique (a) et par diffusion cationique (b), et (c) spectres obtenus expérimentalement par RBS, à partir d'un faisceau incident d'ions  $^4\text{He}^+$  d'une énergie de 2,0 MeV, sur quatre échantillons d'alliage 690 marqués à l'or, non exposé et immergés pendant différentes durées. L'ensemble de ces spectres est normalisée à l'intensité du sommet du pic associé à l'or.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que quelle que soit la durée d'exposition, aucun décalage significatif du sommet du pic d'or n'est mis en évidence (figure

4.10 (c)). Ces résultats semblent donc montrer que la croissance de la couche d'oxyde est à développement interne.

Même si le déplacement du pic d'or, prévu par les simulations de la croissance de la couche d'oxyde par diffusion cationique, est relativement faible dans la gamme d'épaisseur correspondant aux durées d'exposition étudiées (figure 4.10 (b)), celui-ci est significatif et permet d'exclure une croissance pure de ce type. En revanche, la possibilité d'une part de croissance cationique ne peut être totalement éliminée à partir des résultats obtenus. Il est d'ailleurs possible de remarquer sur la figure 4.10 (c) que bien qu'aucun décalage significatif du sommet du pic d'or n'ait été observé, l'exposition des échantillons en milieu de type primaire conduit systématiquement à l'élargissement de ce pic vers les basses énergies. La formation d'une fine couche d'oxyde externe, discontinue, serait susceptible de conduire à ce type d'observation, puisqu'elle ne couvrirait que localement le marqueur d'or.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Carrette *et al.* [Car02a, Car03] sur l'alliage 690 exposé lui aussi en milieu de type primaire à 325 °C. Si l'utilisation de xénon implanté comme marqueur a pour conséquence une augmentation significative de la cinétique d'oxydation, les résultats obtenus conduisent à l'observation d'une croissance anionique largement majoritaire avec une faible contribution cationique.

De ces résultats, et de leur comparaison avec la littérature [Car02a, Car03], trois hypothèses concernant les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde semblent pouvoir être dégagées. La diffusion anionique est le mode de croissance prépondérant de la couche d'oxyde protectrice. La faible part de croissance à développement externe, quant à elle, correspondre à l'édification de la couche externe discontinue, qui ne peut être totalement éliminée, même en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions. Enfin, si l'implantation de xénon, générant des défauts de surface au sein de l'alliage, conduit à une modification notable de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, celle-ci ne semble pas, en revanche, modifier son mécanisme de croissance.

Cette étude, mettant en œuvre des marqueurs inertes, semble donc montrer une croissance de la couche d'oxyde protectrice résultant majoritairement d'une diffusion anionique. Des essais de corrosion séquentielle, dans des milieux de type primaire classique et enrichi en  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , ont également été réalisés, dans l'objectif de compléter les résultats obtenus par l'utilisation de marqueurs inertes. En effet, si ce type d'expérience peut là aussi conduire au sens de développement de la couche d'oxyde, l'étude par SIMS, de la distribution de l'isotope de masse 18 de l'oxygène, permet également d'étudier les mécanismes par lesquels cet atome, ou le défaut associé, diffuse à travers la couche. Les résultats obtenus dans le cadre de ces expériences sont présentés au paragraphe suivant.

## 2.2. Expériences de corrosion séquentielle en milieux $\text{H}_2^{16}\text{O}$ / $\text{H}_2^{18}\text{O}$

### 2.2.1. Principe des expériences

Les expériences basées sur le principe de deux séquences successives d'oxydation, mettant en œuvre deux isotopes différents de l'espèce oxydante (le plus souvent  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ ), sont classiquement utilisées lors de l'étude des phénomènes impliqués dans la croissance des couches d'oxyde se formant en milieu gazeux [You86, Bas87, Ske87, Hun94, Tsa95a, Tsa95b, Tsa96, Hun97, Ake98, Che00, Che03, Che05, Ber06] et plus rarement en milieu aqueux [Car02a, Car03], à haute température. L'utilisation de ces traceurs, via la détermination de leur distribution au sein de l'oxyde,

présente l'avantage, par rapport aux expériences mettant en œuvre des marqueurs inertes, de permettre l'étude des mécanismes de transport de l'oxydant au sein des couches formées [You86, Bas87, Tsa96, Hun97, Che00, Che03, Car02a, Car03], et dans certaines conditions expérimentales, la détermination des coefficients de diffusion associés à cette espèce [Hun94, Tsa95a, Tsa95b, Tsa96, Hun97, Che00, Che05].

Ces expériences se déroulent généralement en trois étapes. Dans le cas des études mettant en œuvre un gaz à haute température, une couche d'oxyde est formée durant une première séquence d'oxydation, souvent réalisée dans un milieu dans lequel les isotopes de l'oxygène sont présents dans leur abondance naturelle (environ 99,76 % d'oxygène de masse 16). Une deuxième séquence succède alors à la première, dans un milieu contenant le traceur ( $^{18}\text{O}$ ), celui-ci étant souvent utilisé pur [Hun97, Che05]. Sa distribution au sein de l'oxyde est alors quantifiée, soit par spectrométrie de masse [You86, Tsa96, Che03], soit par analyse nucléaire [Ske87, Ake98].

Le choix des durées de chacune des deux séquences n'est pas anodin. Typiquement, lorsque l'objectif de ces expériences est d'étudier les mécanismes de transport de l'oxygène au sein de la couche, les durées des deux périodes d'oxydation doivent être du même ordre de grandeur, de sorte qu'une croissance significative de l'oxyde ait lieu durant chacune des séquences [Che03]. Dans ces conditions, l'allure du profil de concentration du traceur est caractéristique, non seulement du sens de développement de la couche, mais aussi des mécanismes de transport de l'oxydant au sein de celle-ci [Bas87, Che03].

En revanche, lors de la mise en œuvre de ce type d'expériences dans l'objectif de déterminer les coefficients de diffusion de l'espèce oxydante, la durée de la deuxième séquence doit être courte devant celle de la première, afin de limiter au maximum la contribution du traceur à la croissance de la couche et favoriser l'obtention d'un profil de diffusion [Hun94, Tsa95a, Tsa95b, Tsa96, Hun97, Che05].

### 2.2.2. Méthode expérimentale utilisée

Lors de l'application de ce type de démarche à l'étude des phénomènes de corrosion en milieu aqueux à haute température, plusieurs problèmes inhérents à ce type de milieu oxydant sont susceptibles d'émerger. Ainsi, comme cela a été évoqué au paragraphe 2.3 du chapitre 2, le coût très élevé de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ne permet pas son utilisation pure, ni même à une teneur autre que négligeable dans une boucle à recirculation.

Afin de contourner ce problème, Carrette *et al.* [Car02a, Car03] ont réalisé des essais de corrosion alternée, sur l'alliage 690, en milieu de type primaire à 325 °C, en utilisant l'eau deutérée comme solvant de la deuxième séquence d'oxydation. Si cette étude semble mettre en évidence une diffusion de l'espèce  $\text{OD}^-$  à travers la couche d'oxyde via des courts-circuits de diffusion, il est important de préciser que ces expériences ont été conduites dans un autoclave d'un volume d'un litre, en acier inoxydable, et durant 2160 heures. Comme cela a été discuté au paragraphe 3.2.1 du chapitre 1, il est possible que ces résultats soient plutôt représentatif des phénomènes de transport à travers une couche externe précipitée que de la diffusion de l'espèce oxydante à travers la couche protectrice.

Ainsi, l'objectif des expériences réalisées, dans le cadre de cette étude, est de vérifier, à partir d'un marqueur de l'oxygène, quels sont les mécanismes de transport de cet élément, à



travers la couche d'oxyde protectrice, se formant lors de l'exposition de l'alliage 690 en milieu de type primaire à 325 °C.

Dans cette optique, la première séquence de corrosion est réalisée en boucle à recirculation, en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions. La seconde séquence ne pouvant être mise en œuvre dans ces conditions, celle-ci a été réalisée dans un autoclave en alliage de titane (voir paragraphe 2.3 du chapitre 2), dans un milieu de type primaire contenant 20 % de  $H_2^{18}O$ . L'utilisation de cet autoclave, dont la corrosion ne contribue pas à une augmentation des teneurs en cations de nickel et fer dans le milieu, et la réalisation de secondes séquences relativement courtes, permettent de limiter au maximum la précipitation des cristallites de ferrites de nickel.

Le tableau 4.3 résume les conditions dans lesquelles ont été réalisées les deux séquences des expériences de corrosion alternée, les échantillons d'alliage 690 se présentant sous la forme de plaquettes polies. Dans l'objectif d'évaluer l'influence des phénomènes de précipitation sur les résultats de l'étude des mécanismes de transport de l'oxygène au sein de la couche protectrice, une observation par MEB de la surface de l'échantillon ayant été exposé au cours de l'expérience n°2 (voir tableau 4.3) est présentée sur la figure 4.11.

	première séquence	deuxième séquence
dispositif expérimental	boucle à recirculation	autoclave en alliage TA6V
solvant du milieu primaire	$H_2^{16}O$	80 % $H_2^{16}O$ / 20 % $H_2^{18}O$
durée de l'expérience n° 1	406 heures	46 heures
durée de l'expérience n° 2	406 heures	144 heures

Tableau 4.3 : Caractéristiques des essais de corrosion alternée réalisés sur l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire à 325°C.

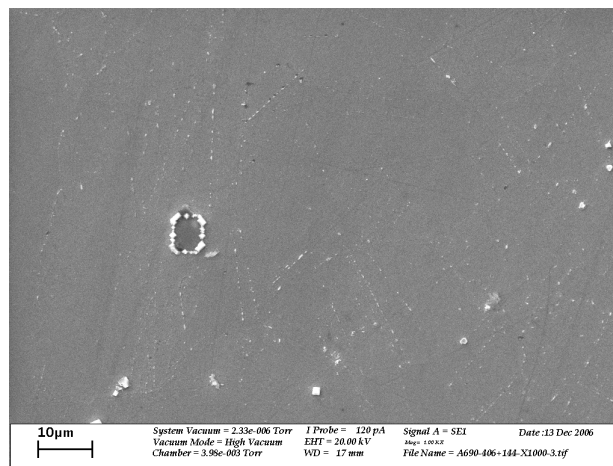


Figure 4.11 : Observations par MEB, en électrons secondaires, de la surface de la couche d'oxyde se formant sur l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire à 325 °C, durant 406 heures en boucle à recirculation en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions puis pendant 144 heures en autoclave en TA6V.

Si cette observation révèle la présence de quelques cristallites de ferrites de nickel, même après 560 heures d'exposition en milieu de type primaire, dont 144 heures en autoclave, l'édification de la couche externe reste très limitée, rendant possible l'étude des mécanismes de diffusion de l'espèce oxydante à travers l'oxyde protecteur.

A l'issue de ces deux expériences, la distribution des différents éléments constituant la couche d'oxyde, et notamment celle de l'isotope de masse 18 de l'oxygène, a été étudiée par SIMS, ces analyses ayant été effectuées par O. Heintz et S. Chevalier de l'Institut Carnot de Bourgogne.

### 2.2.3. Analyse des résultats obtenus par SIMS

Les profils traduisant la distribution des isotopes de l'oxygène au sein des couches d'oxyde, obtenus par analyses SIMS, sont présentés sur la figure 4.12. Afin que ces profils soient directement comparables à ceux classiquement présentés dans la littérature <sup>[Bas87, Che03]</sup>, résultant de la succession de deux séquences où les isotopes de l'espèce oxydante ( $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ ) sont alternativement utilisés à des teneurs proches de 100 %, un traitement des profils bruts obtenus est réalisé.

Ainsi en chaque point de mesure, le signal de  $^{16}\text{O}$  mesuré ( $I(^{16}\text{O})_B$ ) est en réalité la somme de deux signaux, celui de  $^{16}\text{O}$  issu de la première séquence (à une teneur d'environ 100 %),  $I(^{16}\text{O})_1$ , et celui de  $^{16}\text{O}$  résultant de la seconde séquence (cette fois à une fraction atomique de 80 %),  $I(^{16}\text{O})_2$ . Le signal de  $^{18}\text{O}$  mesuré ( $I(^{18}\text{O})_B$ ), quant à lui, n'est représentatif que de l'apport de cet isotope durant la deuxième séquence (à une teneur de 20 %) et est proportionnel à  $I(^{16}\text{O})_2$ , si bien que les deux signaux bruts sont décrit par le système :

$$I(^{16}\text{O})_B = I(^{16}\text{O})_1 + I(^{16}\text{O})_2 \quad (\text{E.4.3}),$$

$$I(^{18}\text{O})_B = \frac{I(^{16}\text{O})_2}{4} \quad (\text{E.4.4}).$$

Il est dès lors possible, à partir des résultats bruts, de reconstruire les signaux ( $I(^{18}\text{O})_R$ ) et ( $I(^{16}\text{O})_R$ ) correspondant au cas où chacun des isotopes aurait été utilisé à une teneur de 100 % dans chacune des deux séquences, à partir des expressions :

$$I(^{18}\text{O})_R = 5 \times I(^{18}\text{O})_B \quad (\text{E.4.5}) \text{ et,}$$

$$I(^{16}\text{O})_R = I(^{16}\text{O})_B - 4 \times I(^{18}\text{O})_B \quad (\text{E.4.6}).$$

Plusieurs points concernant les mécanismes de croissance des couches d'oxyde se formant sur les alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire peuvent être dégagés de ces expériences. L'intensité du signal enregistré par SIMS ne dépend pas seulement de la concentration élémentaire, mais aussi d'autres facteurs <sup>[Che00]</sup>, tel que le rendement d'ionisation, dépendant lui-même de la nature chimique des couches traversées. L'observation d'une forte variation de ce rendement pour les premiers temps d'abrasion, sur la somme des signaux de l'oxygène (figure 4.12 (a) et (b)), est caractéristique de la présence d'une fine couche d'oxyde de nature différente en surface de la couche protectrice. Très peu de cristallites de ferrites de nickel ont été observés en surface des échantillons analysés (figure 4.11) et il est peu probable que l'abrasion de cet oxyde, d'une structure très proche de celle du chromite mixte de nickel et de fer, conduisent à de telles variations du signal de l'oxygène. Il est en revanche possible d'envisager que cette fine couche externe soit constituée d'hydroxydes de nickel. La décroissance initiale des signaux bruts associés à la distribution de l'espèce  $^{16}\text{O}^1\text{H}$  (figure 4.12 (c) et (d)) est effectivement cohérente avec la présence d'une structure hydroxyde en surface des échantillons.

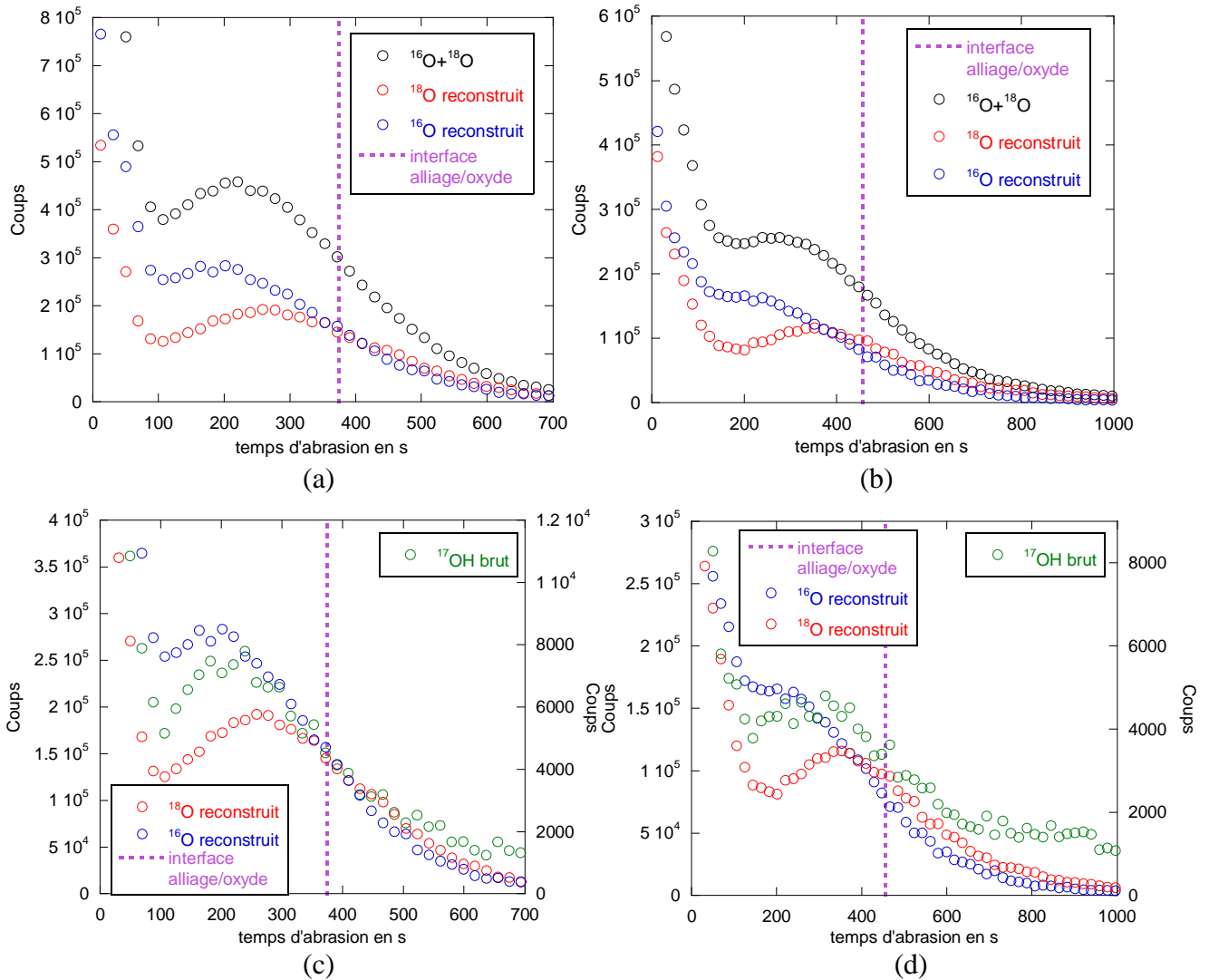


Figure 4.12 : Profils de distribution des isotopes de l'oxygène, obtenus par SIMS et reconstruits suivant la méthode précisée dans le texte, au sein des couches d'oxyde formées sur l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire à 325 °C, durant les expériences n°1 (a) et n°2 (b) (les durées des différentes séquences étant précisées dans le tableau 4.3) ; (c) et (d) présentant respectivement les mêmes profils, auxquels les profils bruts de distribution de l'espèce  $^{16}\text{O}^1\text{H}$  au sein des couches ont été superposés.

Quelle que soit la durée de la deuxième séquence, une accumulation de l'oxygène de masse 18 est observée dans la partie interne de la couche protectrice, au voisinage de l'interface alliage / oxyde, évaluée à partir du point d'inflexion de la somme des signaux de  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$ . Ce type de distribution de l'isotope de masse 18 est un cas classique de la littérature [Bas87, Che03], caractéristique d'une croissance interne de la couche d'oxyde protectrices, le transport de l'oxygène à travers cette couche étant assuré par des courts-circuits de diffusion tels que les joints de grains.

Il est de plus possible de remarquer sur les figures 4.12 (c) et (d) que le profil de distribution de  $^{16}\text{O}^1\text{H}$  semble lui aussi révéler une accumulation dans la partie interne de la couche d'oxyde. Si ces résultats permettent d'envisager la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde protecteur sous la forme d'un ion hydroxyde, comme cela a déjà été proposé dans le cas de la croissance des couches d'oxyde thermiques en atmosphère de vapeur d'eau [Wou96,

Gal01, Tup02], émettre une conclusion définitive à partir de ces seules observations n'est pas possible. En effet, la distribution de  $^{16}\text{O}^1\text{H}$  à travers la couche est la somme des signaux associés à la première et à la deuxième séquence. Déterminer la distribution de  $^{18}\text{O}^1\text{H}$  au sein de l'oxyde aurait permis d'apporter des éléments de réponse quant à la diffusion de l'oxygène sous la forme hydroxyde mais le suivi de cette espèce n'était pas possible à l'aide de l'appareil d'analyse utilisé.

Enfin, un dernier point peut être noté sur les profils présentés sur la figure 4.12. La position de l'interface couche protectrice / alliage est évaluée à partir du point d'inflexion de la somme des signaux associés aux deux isotopes de l'oxygène. La décroissance du signal de l'oxygène avec la durée d'abrasion est assez faible, et conduit à l'observation d'une « traînée » d'oxygène sur une profondeur d'alliage significative.

En effet, les vitesses d'abrasion respectives de l'alliage et de la couches d'oxyde ont pu être évaluées dans le cas de l'expérience n°2 (voir tableau 4.3) pour laquelle la mesure de la profondeur du cratère résultant de l'analyse par SIMS a été réalisée par profilométrie, l'épaisseur de la couche d'oxyde étant quant à elle déterminée par NRA. Les résultats de cette évaluation sont présentés dans le tableau 4.4, mettant en évidence une vitesse d'abrasion de l'alliage environ deux fois plus élevée que celle de la couche d'oxyde.

profondeur moyenne du cratère (en nm)	durée d'abrasion (en s)	épaisseur équivalente de l'oxyde (en nm)	point d'inflexion du profil d'oxygène (en s)	vitesse d'abrasion de l'oxyde (en nm.s <sup>-1</sup> )	vitesse d'abrasion de l'alliage (en nm.s <sup>-1</sup> )
≈ 178	2327	14 ± 4	374	≈ 0,04	≈ 0,08

Tableau 4.4 : Evaluation des vitesses d'abrasion de la couche d'oxyde et de l'alliage dans le cas des analyses réalisées par SIMS.

La présence de cette traînée d'oxygène peut résulter de la diffusion de ce dernier aux joints de grains de l'alliage, comme cela a déjà été observé sur des cartographies réalisées par SIMS sur des échantillons d'alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire à 360°C [Del04]. Toutefois, le signal d'oxygène observé dans le cadre de cette étude semble trop intense pour provenir uniquement de la quantité de cet élément présente aux joints de grains de l'alliage.

Un élément de réponse, quant à ces observations, peut être apporté par la figure 4.13, sur laquelle a été superposé au signal de l'oxygène le rapport des intensités des signaux du chrome et du nickel. Ce dernier confirme en premier lieu que la forte décroissance du signal de l'oxygène durant les premiers temps d'abrasion, résulte bien de la présence d'une fine couche d'oxyde ou d'hydroxydes externe riche en nickel. Le rapport de ces signaux atteint sa valeur maximale au sein de la couche d'oxyde protectrice, celle-ci coïncidant avec le point d'inflexion du profil d'oxygène dans le cas de l'échantillon exposé durant 560 heures (figure 4.13 (b) et expérience n°2 du tableau 4.3).

Il est de plus possible de remarquer que le point d'inflexion du rapport des signaux du chrome et du nickel est systématiquement décalé vers les durées d'abrasion croissantes par rapport à celui du signal de l'oxygène, cette tendance étant d'autant plus marquée que la durée d'essai augmente. La « traînée » du profil de l'oxygène semble donc pouvoir être attribuée à la présence d'un oxyde riche en chrome. Ce type d'observation pourrait typiquement être

expliqué par la présence des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface entre la couche de chromite mixte et l'alliage. La vitesse d'abrasion des oxydes étant plus faible, d'un facteur deux environ, que celle de l'alliage (tableau 4.4), l'abrasion simultanée des nodules et du substrat conduirait à l'observation d'une « traînée » non seulement sur le signal de l'oxygène, mais aussi sur celui du chrome, matérialisée sur les figures 4.13 (a) et (b) par le décalage du point d'inflexion du rapport des signaux du chrome et du nickel vers les temps d'abrasion les plus longs.

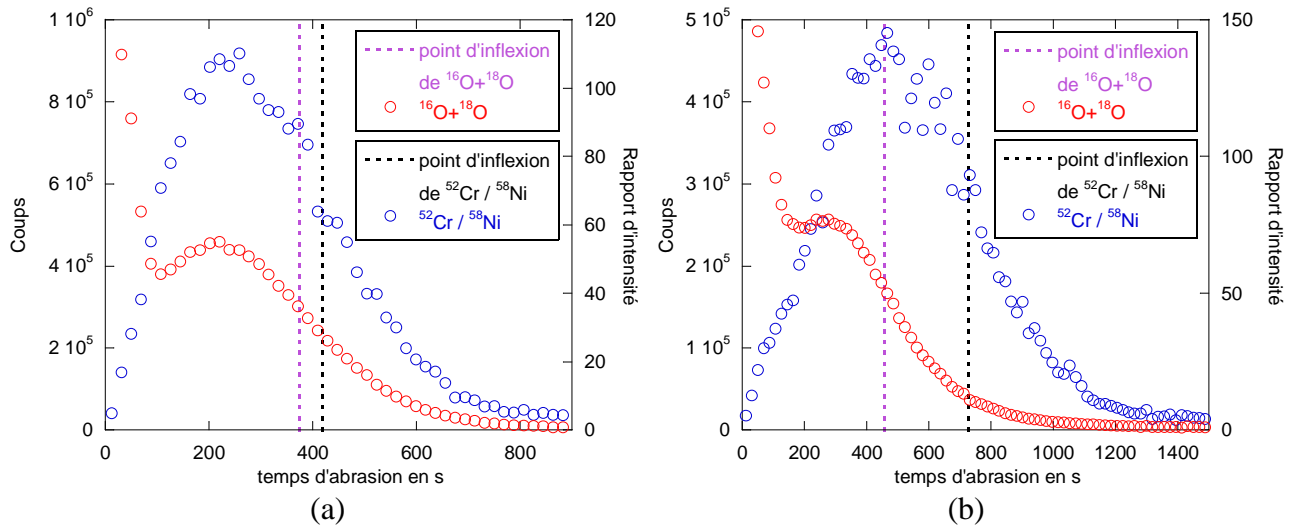


Figure 4.13 : Profils de distribution l'oxygène et rapport des intensités des signaux du chrome et du nickel, obtenus par SIMS sur les couches d'oxyde formées sur l'alliage 690 exposé en milieu de type primaire à 325 °C, durant les expériences n°1 (a) et n°2 (b) (les durées des différentes séquences étant précisées dans le tableau 4.3).

Nonobstant les hypothèses concernant l'influence de la présence, soit d'une couche externe d'hydroxydes de nickel, soit de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface couche d'oxyde continue / alliage, le résultat majeur obtenu dans le cadre de cette étude reste la confirmation de la croissance anionique de la couche protectrice, ainsi que la mise en évidence de la diffusion de l'oxygène via des courts-circuits de type joints de grains.

Comme cela a été discuté au paragraphe 2.2.1, les conditions expérimentales favorables à la détermination des coefficients de diffusion du traceur, caractérisées par une durée de la deuxième séquence très courte devant celle de la première [Tsa96, Hun97, Che05], sont assez éloignées de celles mises en œuvre dans le cadre de l'étude des mécanismes, où les durées des deux séquences sont du même ordre de grandeur. Toutefois, dans le cadre d'essais de corrosion en milieu de type primaire, obtenir les conditions nécessaires à la détermination d'un coefficient de diffusion s'avère compliqué, notamment en raison de la finesse couches d'oxyde formées, même pour de longues durées de la première séquence, et des transitoires de chauffage et de refroidissement, ne permettant pas de réduire à volonté la durée de la deuxième séquence.

Un ordre de grandeur du coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la couche protectrice peut toutefois être évalué, à partir des profils réalisés par SIMS dans l'objectif d'étudier les mécanismes de croissance.

## 2.2.4. Evaluation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche protectrice

### 2.2.4.1. Diffusion dans les systèmes polycristallins

Les profils obtenus par SIMS (figure 4.12) sont caractéristiques d'une croissance de la couche protectrice de chromite mixte de fer et de nickel résultant, au moins en partie, d'une diffusion intergranulaire de l'oxygène.

La détermination à partir de profils de concentration moyens, dans les systèmes polycristallins, des coefficients de diffusion, en volume et via des courts-circuits de types dislocations, joints ou sous-joints de grains, a fait l'objet de nombreux développements [Fis51, Whi54, Har57, Lev60, Har61, LeC63, Phi90, Mis93a, Mis93b, Mis97]. Trois régimes diffusionnels, caractéristiques des phénomènes intergranulaires, ont été définis par Harrison [Har61] et sont classiquement considérés dans les études de diffusion à travers les oxydes [Mis93a, Mis93b, Hun94, Tsa96, Hun97, Che05].

Le régime A [Har61, Phi90, Mis97] correspond au cas où la pénétration volumique est bien supérieure à la taille du réseau des courts-circuits [Phi90]. Ce type de comportement est en général observé pour de longs traitements de diffusion à haute température [Mis97]. Le profil de concentration peut alors être traité à l'aide de la solution de l'équation de Fick, le coefficient de diffusion ainsi déterminée est dit apparent ( $D_{app}$ ), ce dernier pouvant être relié aux coefficients de diffusion en volume ( $D_v$ ) et via des courts-circuits ( $D_{cc}$ ) à partir de la relation de Hart [Har57] :

$$D_{app} = (1-f)D_v + f \times D_{cc} \quad (E.4.7),$$

f représentant la fraction volumique de courts-circuits et pouvant être défini, dans le cas d'un polycristal [Phi90], par l'expression :

$$f = \frac{3\delta}{g} \quad (E.4.8),$$

dans laquelle  $\delta$  est la largeur des joints de grains et g la taille de grains. Il est généralement considéré que le régime A décrit le phénomène de diffusion étudié lorsque la condition (E.4.9) est satisfaite [Phi90, Mis97] (t étant la durée du traitement de diffusion):

$$(D_v t)^{1/2} \gg g \quad (E.4.9).$$

Le régime C décrit typiquement le cas inverse, et s'applique à des traitements de diffusion à basse température et de courte durée [Mis97]. Seule la diffusion via le réseau des courts-circuits est observée, ce phénomène se traduisant par la condition (E.4.10) :

$$(D_v t)^{1/2} \ll \delta \text{ ou } \alpha = \frac{\delta}{2(D_v t)^{1/2}} \gg 1 \quad (E.4.10).$$

D'après Mishin *et al.* [Mis97], en pratique, il peut être considéré que cette condition est remplie lorsque  $\alpha > 10$ . Le profil de diffusion peut alors être décrit par la solution de l'équation de Fick, dans le cas où la concentration superficielle  $c_s$  est constante [Phi90] :

$$\frac{c(x)-c_s}{c_0-c_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{cc}t}}\right) \quad (\text{E.4.11}),$$

$c_0$  représentant l'abondance naturelle du traceur et  $c(x)$  la concentration moyenne mesurée. Ce régime présente l'intérêt de permettre une détermination directe du coefficient de diffusion via le réseau des courts-circuits, sans émettre aucune hypothèse concernant la fraction de ces derniers au sein du polycristal.

Le régime B correspond au cas, intermédiaire entre les régimes A et C, de la diffusion mixte en volume et via des courts-circuits <sup>[Phi90, Mis97]</sup>. C'est le cas couramment rencontré dans l'étude des phénomènes de diffusion intergranulaire à travers les couches d'oxyde <sup>[Hun94, Tsa95a, Tsa95b, Tsa96, Hun97, Che05]</sup>. Il peut être défini par la condition (E.4.12) <sup>[Mis97]</sup> :

$$\delta \ll (D_v t)^{1/2} \ll g \quad (\text{E.4.12}),$$

en respect de laquelle la solution simplifiée de Whipple et Le Claire <sup>[LeC63]</sup> peut être appliquée au traitement du profil de concentration.

En effet, la solution mathématique du problème est relativement complexe. La concentration moyenne dépend de trois composantes <sup>[Phi90]</sup> :

- une contribution de la diffusion en volume à partir de la surface,
- une contribution de la diffusion en volume à partir des courts-circuits,
- une contribution de la diffusion dans les courts-circuits.

En pratique, le profil de concentration présente généralement deux domaines. Le premier, proche de la surface, peut être associé, selon les cas, soit à la diffusion en volume <sup>[Phi90, Mis97]</sup>, soit à la diffusion apparente <sup>[Phi90, Hun94, Tsa95a, Tsa95b, Tsa96, Hun97, Che05]</sup>. A partir d'une certaine profondeur, la contribution de la diffusion en volume devient négligeable, la « queue de courbe » observée étant représentative des phénomènes de diffusion au sein des courts-circuits et depuis ces derniers vers le volume <sup>[Phi90]</sup>.

Dans le cas où la concentration superficielle est considérée comme constante, une première solution approchée du problème fut proposée par Fisher <sup>[Fis51]</sup>, la solution exacte, ayant été proposée par Whipple <sup>[Whi54]</sup>. Dans l'objectif de faciliter le traitement de ce type de profil de concentration, une approximation de la solution exacte de Whipple <sup>[Whi54]</sup> fut proposée par Le Claire <sup>[LeC63]</sup>. Ce dernier, en introduisant les paramètres  $\eta$  et  $\beta$ , défini par les expressions (E.4.13) et (E.4.14) :

$$\eta = \frac{x}{(D_v t)^{1/2}} \quad (\text{E.4.13}) \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\delta D_{cc}}{2D_v (D_v t)^{1/2}} \quad (\text{E.4.14}),$$

montra que pour des valeurs de  $\beta$  suffisamment élevée ( $\beta > 10$ ), le coefficient de diffusion via les courts-circuits peut être déterminé à partir de l'expression proposée par Levine *et al.* <sup>[Lev60]</sup>.

$$\delta D_{cc} = \left[ -\frac{\partial \ln c(x)}{\partial x^{6/5}} \right]^{-5/3} \left( \frac{4D_v}{t} \right)^{1/2} \left[ \frac{\partial \ln c(x)}{\partial (\eta \beta^{-1/2})^{6/5}} \right]^{5/3} \quad (E.4.15).$$

L'emploi de cette approximation, communément appelée solution de Whipple et Le Claire, est extrêmement pratique dès lors que  $\eta \beta^{-1/2} > 2$ . En effet, lorsque cette condition est vérifiée, le terme  $-\partial \ln[c(x)]/\partial (\eta \beta^{-1/2})^{6/5}$  tend vers une valeur constante d'environ 0,78, le terme  $-\partial \ln[c(x)]/\partial x^{6/5}$  pouvant être directement déterminé à partir de la « queue du profil », supposée linéaire dans la représentation de  $\ln[c(x)]$  en fonction  $x^{6/5}$ .

Il est toutefois important de préciser que l'écart entre la solution exacte et l'expression (E.4.15) augmente de manière significative, pour les valeurs de  $\beta$  élevées (supérieures à 100 d'après Philibert <sup>[Phi90]</sup>). Dans ce dernier cas, la condition  $\eta \beta^{-1/2} > 2$  ne peut être vérifiée, le terme  $-\partial \ln[c(x)]/\partial (\eta \beta^{-1/2})^{6/5}$  différant alors de la valeur de 0,78 et variant sensiblement avec la valeur de  $x$ . En pratique, Il est considéré que la solution de Whipple et Le Claire peut être appliquée dès lors que  $\beta > 10$  et  $\alpha < 0,1$  <sup>[Mis97]</sup> (ce dernier étant défini par la relation (E.4.10)).

L'utilisation de cette solution s'est systématisée dans le cas de l'étude des phénomènes de diffusion à travers les couches d'oxyde <sup>[Hun94, Tsa95a, Tsa95b, Tsa96, Hun97, Che00, Che05]</sup>. La première partie du profil de concentration de l'oxygène, caractéristique du coefficient de diffusion apparent, est traitée à l'aide de l'expression (E.4.11), dans laquelle  $D_{cc}$  est remplacée par  $D_{app}$ .

La « queue du profil » permet quant à elle la détermination de  $-\partial \ln[c(x)]/\partial x^{6/5}$ , la séparation entre les deux domaines étant déterminée par le tracé de  $\ln[c(x)]$  en fonction  $x$ . Dans cette dernière représentation, la seconde partie du profil est sensiblement linéaire <sup>[LeC63]</sup>. En supposant que le coefficient de diffusion apparent peut être décrit par la loi de Hart <sup>[Har57]</sup>, les expressions (E.4.7) et (E.4.15) forment un système de deux équations dont la résolution permet d'accéder à  $D_v$  et  $D_{cc}$ .

L'application de ce type de traitement aux profils obtenus dans le cadre de cette étude, est discutée au paragraphe suivant, en fonction des conditions expérimentales mises en œuvre et des données accessibles dans la littérature.

#### 2.2.4.2. Traitement des profils de concentrations

Afin d'évaluer, à partir des profils obtenus dans le cadre de l'étude des mécanismes, un ou des coefficients de diffusion de l'oxygène à travers la couche de chromite mixte se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire, une hypothèse doit être émise quant au régime de diffusion considéré. Le régime A s'appliquant au cas de longs traitements de diffusion à haute température peut *a priori* être écarté. Le régime B est le cas classique rencontré dans l'étude des phénomènes de diffusion à travers les couches d'oxyde polycristallines <sup>[Hun94, Tsa95a, Tsa95b, Tsa96, Hun97, Che00, Che05]</sup>, toutefois dans les études citées, la température de travail est supérieure à 800°C. A une température de 325°C, le cas du régime C peut tout à fait être envisagé <sup>[Mis97]</sup>. Dans l'objectif de statuer entre ces deux régimes, il peut être intéressant de se référer aux valeurs de coefficients de diffusion publiées dans la littérature. Ces valeurs étant en général déterminées à haute température (de l'ordre de 1000 °C), leur extrapolation à basse température génère des erreurs importantes, qui sont d'autant plus significatives que les parts des phénomènes de diffusion attribuables aux volume et courts-circuits n'ont pas été évaluées.



Dans le cas des spinelles de type chromite, aucune valeur des coefficients de diffusion de l'oxygène, en volume ou aux joints de grains n'a été recensée dans la littérature. De nombreuses valeurs ont en revanche été publiées dans le cas de la chromine [Sab92a, Sab92b, Sab92c, Sab92d, Hun94, Tsa95a, Tsa95b, Tsa96, Hun97]. La compacité des sous-réseaux anioniques étant identique dans le cas des structures spinelle et hexagonale compacte, il peut être supposé que les coefficients de diffusion de l'oxygène, à travers les chromites et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sont du même ordre de grandeur. Les valeurs publiées dans la littérature pour ce dernier oxyde ont ainsi été utilisées dans l'objectif de mieux cerner le régime de diffusion le plus représentatif des conditions expérimentales mises en oeuvre.

Sabioni *et al.* [Sab92a, Sab92b, Sab92c, Sab92d] ont déterminé des valeurs des deux coefficients de diffusion de l'oxygène à partir d'échantillons massifs de chromine, polycristallin ou monocristallin, à 1100°C. En travaillant cette fois sur des couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , formées à une température de 900°C [Hun94, Tsa95a, Tsa95b], et en développant un modèle destiné à rendre compte de l'influence de la rugosité de la couche d'oxyde sur la fraction de courts-circuits de diffusion [Tsa95a, Tsa95b], Tsai *et al.* ont obtenu des valeurs de ces coefficients plus élevées que celles pouvant être extrapolées à partir des travaux de Sabioni *et al.*, mais en bon accord, dans le cas du coefficient de diffusion aux joints de grains, avec la valeur mesurée dans les mêmes conditions de température par Graham *et al.* [Gra89]. L'approche de Tsai *et al.* [Tsa95a, Tsa95b] a été reprise lors de travaux ultérieurs [Tsa96, Hun97], conduisant à la détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène dans des couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à une température de 800 °C, en plus des résultats obtenus à 900°C.

A partir de ces derniers résultats [Tsa96, Hun97], il est possible d'extrapoler des valeurs de  $D_v$  et  $D_{cc}$  à 325 °C. La figure 4.14 présente le diagramme d'Arrhenius résultant de cette extrapolation, les valeurs obtenues figurant dans le tableau 4.5. En faisant l'hypothèse, dans le cas des plaquettes polies en alliage 690, d'une taille des grains d'oxyde de l'ordre de l'épaisseur de la couche protectrice ( $g = 15$  nm), cohérente avec les observations présentées sur la figure 4.5, et d'une largeur de joints de grains de 0,5 nm [Mis97], l'extrapolation des valeurs publiées pour  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Tsa96, Hun97] permet de supposer que le régime C est le plus représentatif des conditions expérimentales mises en oeuvre, et cela quelle que soit la durée de la deuxième séquence (la condition (E.4.10) étant satisfaite). Toutefois, cette extrapolation, faite à partir de données obtenues sur un oxyde différent, et à l'aide de seulement deux points de mesure, reste sujette à caution.

Les profils de concentration, de l'oxygène de masse 18, en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde, tracés à partir des résultats discutés au paragraphe précédent (figure 4.12), sont présentés sur la figure 4.15, leur construction à partir des données brutes obtenus par SIMS nécessitant trois hypothèses :

- la concentration d'oxygène de masse 18 est définie par le rapport du signal de  $^{18}\text{O}$  à la somme des signaux de  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$  [Tsa96, Che05],
- la vitesse d'abrasion est supposée indépendante de la nature de l'oxyde,
- celle-ci est déterminée à partir du point d'inflexion de la somme des signaux associés à l'oxygène et de l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde supposée compacte, mesurée par NRA.

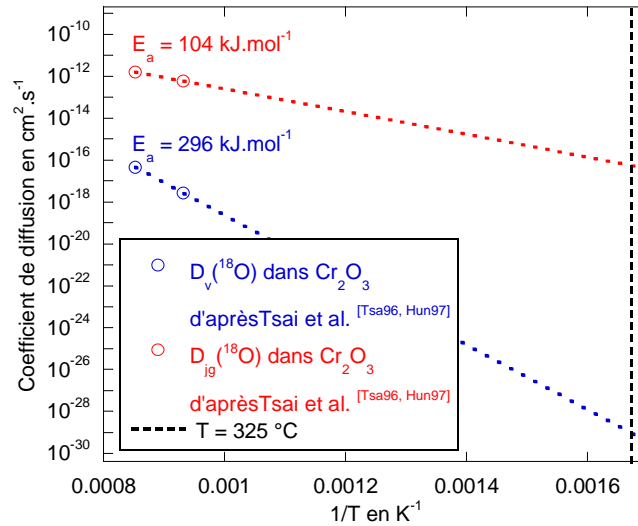


Figure 4.14 : Diagramme d'Arrhenius tracé à partir de valeurs de coefficients de diffusion de l'oxygène à travers une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , déterminées à 800 et 900 °C [Tsa96, Hun97], permettant une extrapolation de ces valeurs à 325°C.

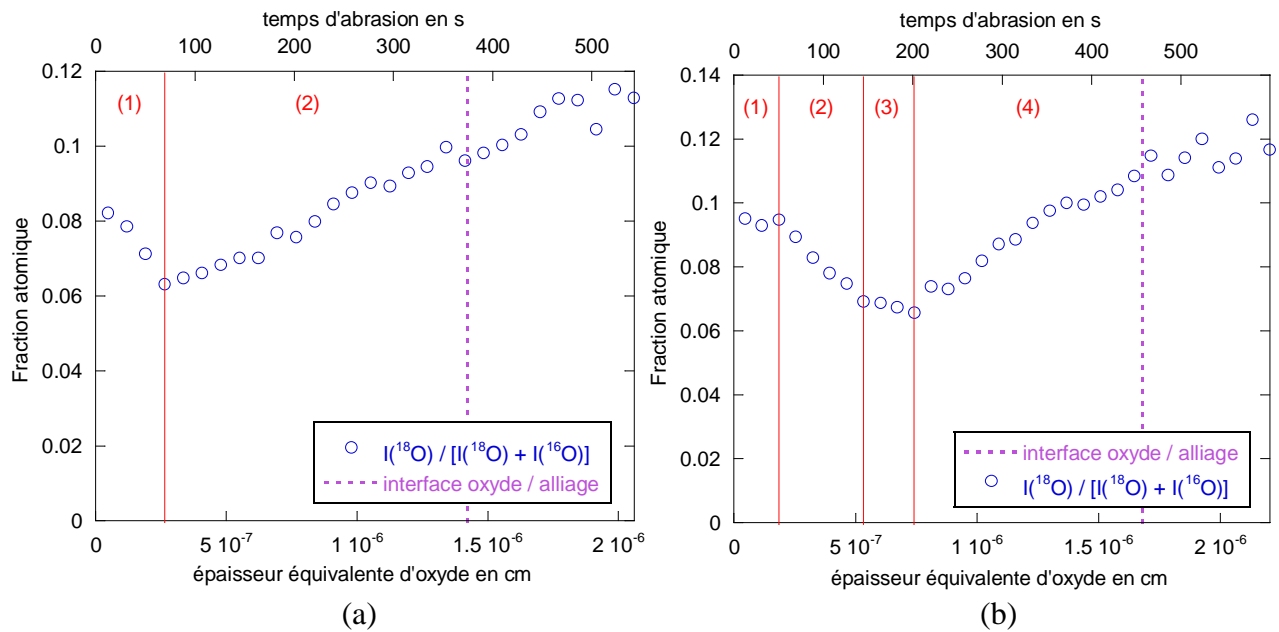


Figure 4.15 : Profils de concentration en  $^{18}\text{O}$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde, déterminée à partir des données brutes obtenus par SIMS et de la mesure des épaisseurs par NRA, dans le cas des expériences n°1 (a) et n°2 (b) (décrites dans le tableau 4.3) réalisées sur des plaquettes polies d'alliage 690 exposées en milieu de type primaire à 325 °C. Il semble que ces profils peuvent être décomposés en plusieurs domaines, matérialisés par des traits rouges, la signification de cette décomposition étant discutée dans le texte.

Il est possible de remarquer sur la figure 4.15 (b) que le point d'inflexion du profil de l'oxygène semble être une bonne estimation de la position de l'interface couche d'oxyde compacte / alliage. En effet, au-delà de cette limite le profil de concentration en oxygène devient de plus en plus bruité, ce type d'observation étant caractéristique du rapport de deux signaux lorsque l'intensité d'au moins l'un d'entre eux se rapproche du niveau du bruit de

fond. Suivant cette considération, la position de l'interface semble légèrement sous-estimée sur la figure 4.15 (a).

Ces profils de concentration semblent pouvoir être décomposés en plusieurs domaines, matérialisés par des traits rouges sur les figures 4.15 (a) et (b). Dans le cas de la deuxième séquence la plus courte (figures 4.15 (a)), seuls deux domaines semblent être observés, le premier pouvant être traité comme un profil de diffusion (domaine (1)), le second correspondant à la croissance de la couche de chromite (domaine (2)). Ces deux mêmes domaines sont également observés dans le cas de l'échantillon ayant subi le traitement de diffusion le plus long (les domaines (2) et (3) correspondant au profil de diffusion et le domaine (4) à la croissance sur la figure 4.15 (b)). Toutefois, deux différences notables entre ces deux profils de concentration peuvent également être remarquées :

- l'observation d'un domaine, désigné par (1) sur la figure 4.15 (b), pouvant matérialiser l'existence d'une fine couche d'oxyde externe,
- la possibilité, sur cette même figure, de subdiviser la partie caractéristique de la diffusion en deux domaines (2) et (3) pouvant correspondre aux deux domaines du régime B.

Enfin, il est important de préciser qu'en raison du peu de points exploitables dans l'objectif de calculer un ou des coefficients de diffusion, les valeurs déterminées ne sont représentatives que de l'ordre de grandeur de ces coefficients.

Suivant ces considérations, le profil de concentration résultant de l'expérience n°1 (figures 4.15 (a) domaine (1)) a été ajusté à l'aide de l'expression (E.4.11), en considérant, à partir de l'extrapolation des données de la littérature [Tsa96, Hun97], que les conditions expérimentales mises en œuvre sont représentatives d'un régime de diffusion de type C. L'ajustement correspondant est présenté sur les figures 4.16, la valeur de  $D_{cc}$  qui en est déduite figurant dans le tableau 4.5. De même, le profil de concentration découlant de l'expérience n°2 (figures 4.15 (b) domaines (2) et (3)) peut également être traité en considérant un régime de diffusion de type C (figure 4.17 (a)), conduisant à l'obtention d'une valeur de  $D_{cc}$ . Toutefois, la figure 4.15 (b) semblant également présenter les deux domaines caractéristiques du régime B, celle-ci a de plus été traitée à l'aide de la solution de Whipple et Le Claire. Dans ce dernier cas,  $D_{app}$  est déterminé sur le domaine (2) à l'aide de l'expression (E.4.11) (figure 4.17 (a)), le terme  $-\partial \ln[c(x)]/\partial x^{6/5}$  étant quant à lui déterminé sur le domaine (3) (figure 4.17 (b)). Les différentes valeurs de coefficients de diffusion, résultant de cette hypothèse, sont présentées dans le tableau 4.5.

En considérant une diffusion exclusive de l'oxygène via les joints de grains, la valeur approximative de  $D_{cc}$  ( $2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) obtenue à partir du traitement des deux profils est identique et cohérente, au vue des hypothèses considérées, avec celle évaluée à partir des données issues de la littérature [Tsa96, Hun97] ( $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le régime C peut donc *a priori* rendre compte de la diffusion de l'oxygène à travers la couche de chromite mixte à 325 °C.

Les résultats obtenus dans le cas de l'expérience n°2, lorsque que le profil de concentration est traité comme résultant d'une diffusion mixte en volume et via des courts-circuits (régime B), prête en revanche à discussion. L'estimation du coefficient de diffusion en volume de l'oxygène est notablement supérieure (8 ordres de grandeur) à la valeur évaluée par extrapolation, les valeurs de  $D_{cc}$  étant en revanche tout à fait cohérente.

Il est de plus possible de remarquer de la valeur de  $\beta$  est très élevée, conduisant à une valeur du paramètre  $\eta\beta^{-1/2}$  *a priori* trop faible pour que l'expression (E.4.15) puisse être appliquée, le terme  $-\partial\ln[c(x)]/\partial(\eta\beta^{-1/2})^{6/5}$  variant dans ces conditions avec la profondeur. S'il est vrai que dans ce cas, la valeur de 0,78 ne peut être attribuée à ce dernier paramètre, le tableau 4.5 montre que pour des couches d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur,  $\eta\beta^{-1/2}$  varie peu avec la profondeur, si bien qu'une valeur constante de  $-\partial\ln[c(x)]/\partial(\eta\beta^{-1/2})^{6/5}$ , différente de 0,78, peut être évaluée à partir des résultats publiés par Le Claire <sup>[LeC63]</sup>. Cette approximation supplémentaire se justifie dans le cas de cette étude où seulement un ordre de grandeur des coefficients de diffusion est recherché. Une valeur de 0,9 semble ainsi être une bonne approximation du terme  $-\partial\ln[c(x)]/\partial(\eta\beta^{-1/2})^{6/5}$  lorsque  $\eta\beta^{-1/2}$  est de l'ordre de 0,2.

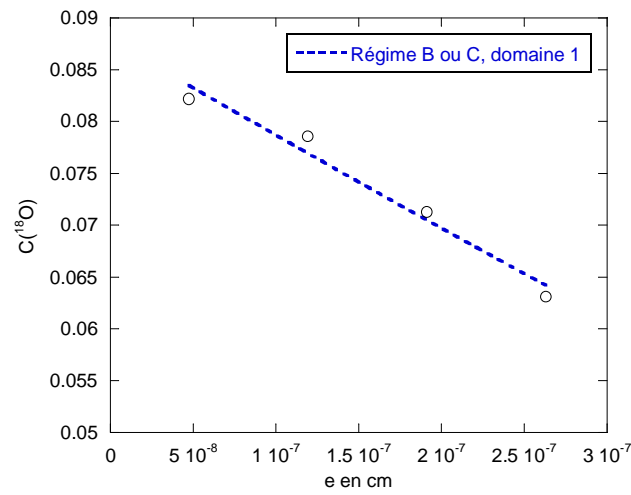


Figure 4.16 : Ajustement du profil de concentration présenté sur la figure 4.15 (a), à l'aide de l'expression (E.4.11) dans laquelle  $c_s$  est un paramètre, permettant une évaluation du coefficient de diffusion de l'oxygène, dans le cas de l'expérience n°1.

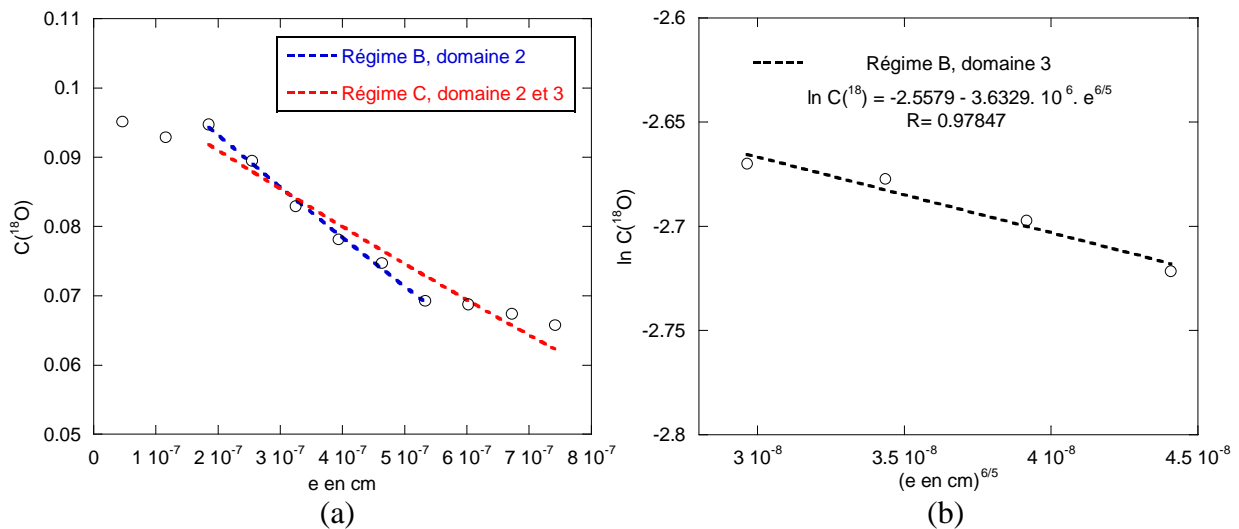


Figure 4.17 : Ajustement du profil de concentration présenté sur la figure 4.15 (b), sur les domaines (2) et (3), permettant une évaluation des coefficients de diffusion de l'oxygène, dans le cas de l'expérience n°2. Sur (a), l'ajustement est réalisée à l'aide de l'expression (E.4.11) dans laquelle  $c_s$  est un paramètre.

natures des données	régimes considérés	t (en heure)	paramètres de la solution approchée de Whipple et Le Claire		coefficients de diffusion (en cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )			critères de validité <sup>1</sup>					
			$-\frac{\partial \ln c(x)}{\partial x^{6/5}}$	$-\frac{\partial \ln c(x)}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}}$	D <sub>app</sub>	D <sub>v</sub>	D <sub>cc</sub>	g	δ	$\sqrt{D_v t}$	α	β	$\eta\beta^{-1/2}$
extrapolation issue de la littérature [Tsa96, Hun97]	régime C	46	-	-	-	9×10 <sup>-30</sup>	5×10 <sup>-17</sup>	1,5×10 <sup>-6</sup>	5×10 <sup>-8</sup>	1,2×10 <sup>-12</sup>	20000	1×10 <sup>17</sup>	-
		144	-	-	-	9×10 <sup>-30</sup>	5×10 <sup>-17</sup>			2,2×10 <sup>-12</sup>	11000	7×10 <sup>16</sup>	-
expérience n°1	régime C <sup>2</sup>	46	-	-	-	-	2×10 <sup>-18</sup>			-	-	-	-
expérience n°2	régime C	144	-	-	-	-	2×10 <sup>-18</sup>			-	-	-	-
	régime B		3,63 ×10 <sup>6</sup>	0,78	1×10 <sup>-18</sup>	8×10 <sup>-22</sup>	1×10 <sup>-17</sup>			2,0×10 <sup>-8</sup>	1,3	19800	0,23 ± 0,03
	régime B		3,63 ×10 <sup>6</sup>	0,9	1×10 <sup>-18</sup>	5×10 <sup>-22</sup>	1×10 <sup>-17</sup>			1,6×10 <sup>-8</sup>	1,6	40500	0,20 ± 0,03

Tableau 4.5 : Récapitulatif des résultats obtenus dans le cadre de l'évaluation des coefficients de diffusion de l'oxygène à travers la couche protectrice de chromite mixte de nickel et de fer se formant lors de l'exposition de l'alliage 690 en milieu de type primaire à 325 °C.

<sup>1</sup> Parmi ces critères, les valeurs de g, δ et (D<sub>v</sub>t)<sup>-1/2</sup> sont exprimée en cm, les valeurs de α, β et  $\eta\beta^{-1/2}$  étant adimensionnelle. La valeur de  $\eta\beta^{-1/2}$  est donnée au milieu du domaine de valeur de x (profondeur) sur lequel est appliquée la solution approchée de Whipple et Le Claire, la gamme de valeur indiquée correspond à la largeur du domaine sur lequel a été appliquée cette solution (domaine (3) sur la figure 4.15 (b)).

<sup>2</sup> Dans le cas de l'expérience n°1, un seul domaine (1) pouvant être traité comme un profil de diffusion est observé sur la figure 4.15 (a). Le coefficient de diffusion déterminé correspond donc à D<sub>cc</sub> dans le cas du régime C ou D<sub>app</sub> dans celui du régime B.

Si ce dernier traitement a une influence sensible sur la valeur de  $D_v$ , aucune variation de la valeur de  $D_{cc}$  n'est observée. En raison du peu de points expérimentaux, et des approximations faites quant à l'exploitation des données et l'extrapolation des valeurs issues de la littérature <sup>[Tsa96, Hun97]</sup>, il est difficile de conclure quant à une éventuelle surestimation de la valeur du coefficient de diffusion en volume. Toutefois, en considérant ce dernier comme un majorant de la valeur réelle, il est possible de remarquer que l'évaluation des critères de validité des solutions rendant compte des régimes B et C conduit à une valeur du paramètre  $\alpha$  trop élevée pour que les profils de concentration, présentés sur les figures 4.15 (a) et (b), puissent être traités par une diffusion mixte en volume et via des courts-circuits, telle que décrite par la solution de Whipple et le Claire, mais trop faible pour qu'un cas de diffusion pure aux joints de grains soit considéré.

Il est en revanche possible de supposer que ces deux cas extrêmes permettent d'encadrer la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains, soit :

$$(1 \times 10^{-18} \leq D_{cc}^0 \leq 1 \times 10^{-17}) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{E.4.16}),$$

cet encadrement étant cohérent avec la valeur extrapolée dans le cas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , à partir de mesure réalisée à 800 et 900 °C <sup>[Tsa96, Hun97]</sup>. Enfin, il est également intéressant de remarquer que même si la valeur de  $D_v$  n'est pas surestimée, sa contribution à la valeur de  $D_{app}$ , dans le cas de couches d'oxyde nanocristallines, reste négligeable (tableau 4.5), en raison de la valeur élevée de la fraction de courts-circuits de diffusion. Si bien que dans le cas de la couche de chromite mixte se formant sur les alliages à base nickel en milieu de type primaire à 325 °C, l'hypothèse d'un coefficient de diffusion apparent décrit par l'expression (E.4.17) :

$$D_{app} \approx \frac{3\delta}{g} D_{cc} \quad (\text{E.4.17}),$$

ne dépendant que de la densité du réseau des courts-circuits et de  $D_{cc}$ , semble tout à fait justifiée.

### 2.3. Bilan de l'étude des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde

Cette étude des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde protectrice a permis de révéler une croissance de cette couche par diffusion anionique, la faible part de croissance cationique observée pouvant être attribuée à l'édification de la couche externe, dont l'existence, même en conditions optimales de fonctionnement des résines échangeuses d'ions, a été mise en évidence dans le chapitre 3.

Il a également pu être montré que la diffusion de l'oxygène à travers la couche protectrice de chromite mixte de fer et de nickel résultait d'un mécanisme mettant en jeu des courts-circuits de diffusion de type joints de grains.

Un encadrement de la valeur de  $D_{cc}$  de l'oxygène dans la couche de chromite mixte a également pu être évalué, cohérent avec l'extrapolation de données concernant ce même coefficient de diffusion, mesuré à plus haute température, dans le cas d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  <sup>[Tsa96, Hun97]</sup>. De plus, l'évaluation du coefficient de diffusion en volume de l'oxygène, comparée aux données issues de la littérature, permet de supposer que seule la diffusion via le réseau des courts-circuits est significative à 325 °C, la diffusion en volume apparaissant comme négligeable.

Enfin, si les résultats obtenus par SIMS ne permettent pas de conclure quant à la nature du défaut ponctuel assurant la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde protectrice, la lacune d'oxygène ou l'ion hydroxyde, ils montrent en revanche que cette dernière éventualité ne peut être écartée.

### **3. Synthèse des résultats et proposition de mécanismes de croissance**

Cette dernière partie du chapitre 4 se propose de faire le point sur les résultats obtenus, tant en termes de caractérisation, qu'en termes d'études cinétique et mécanistique. Ainsi, sur la base de ces résultats, et en regard de la bibliographie, un certain nombre d'hypothèses relatives à la croissance des couches externes et protectrices seront discutées, conduisant à la proposition de mécanismes de croissance des couches d'oxyde se formant sur les alliages à base nickel exposés en milieu de type primaire.

L'influence du taux de défauts en surface de l'alliage, résultant des mécanismes proposés, sera abordée en terme cinétique, dans l'objectif d'évaluer, dans quelles mesures, ce type de mécanismes serait à même de rendre compte des résultats obtenus dans le cadre de ces travaux, mais aussi de ceux dont fait état la littérature.

#### **3.1. Mécanismes de croissance de la couche d'oxyde**

Il est rappelé que la structure de la couche d'oxyde, proposée à partir des résultats de caractérisation discutés dans le chapitre 3, est présentée sur la figure 3.41.

##### **3.1.1. Couche d'oxyde protectrice**

###### **3.1.1.1. Sesquioxyde de chrome et alliage sous-jacent**

Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux ont mis en évidence plusieurs caractéristiques concernant la chromine se formant à l'interface entre l'alliage et la couche de chromite mixte de nickel et de fer (figure 3.41) :

- celle-ci apparaît sous la forme de nodules (observations par MET) dont la répartition surfacique à l'interface chromite / alliage semble quasi homogène, à l'échelle de l'ordre de quelques dixièmes de mm<sup>2</sup> (observations par MPEC) ;
- aucune zone déchromée, associée à la présence de ces nodules n'est observée en surface de l'alliage sur les plaquettes polies ;
- une augmentation du taux de défauts de surface de l'alliage conduit conjointement, à une augmentation de la taille ou de la quantité surfacique des nodules et à l'apparition d'une zone déchromée de plus en plus marquée (observations par MET sur une plaquette polie implantée au Xe<sup>3+</sup> et un échantillon tubulaire) ;
- cet oxyde est un semiconducteur de type n (caractérisations par PEC).

Une hypothèse selon laquelle la formation de ces nodules résulterait d'un mécanisme de germination-croissance peut dès lors être proposée, les défauts de surface pouvant jouer le rôle de sites de germination préférentiels <sup>[Del69]</sup>, l'existence de ces sites conduisant à une augmentation de la fréquence de germination des nodules. Suivant cette hypothèse, en l'absence d'une diminution significative de leur vitesse de croissance, la quantité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

formé par unité de temps augmenterait avec le taux de défauts, pouvant conduire à une coalescence des nodules en une couche continue. Ce phénomène semble avoir été observé dans le cas de l'échantillon d'alliage 690 tubulaire exposé durant 304 heures, sur lequel la présence de nodules nanocristallins de grande taille (figure 4.7) est cohérente avec une coalescence de ces derniers.

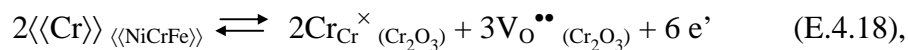
Il peut également être remarqué que la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  résulte d'une oxydation préférentielle du chrome contenu dans les alliages à base nickel. Une augmentation de la quantité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formé est donc susceptible de conduire à l'apparition d'une zone déchromée en surface de l'alliage sous-jacent, cette apparition étant d'autant plus rapide que la vitesse de formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est élevée.

Ainsi, ce type de mécanisme permet non seulement de rendre compte des résultats observés dans le cadre de ces travaux, mais également de faire le lien avec ceux obtenus lors d'études antérieures <sup>[Car02a, Pan02, Mac04a]</sup>. La présence d'une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  continue, proposée par plusieurs auteurs <sup>[Car02a, Mac04a]</sup>, et parfois associée à une déchromisation significative de l'alliage sous-jacent <sup>[Car02a]</sup>, pourrait résulter de l'utilisation d'échantillons présentant un taux de défauts superficiels plus important, tel que le laissent envisager les caractérisations de l'état de surface initial <sup>[Car02a]</sup> ou la procédure de mise en forme des éprouvettes <sup>[Mac04a]</sup>.

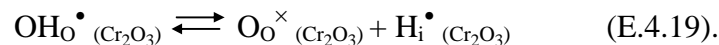
L'étude expérimentale des mécanismes de croissance ayant montré que la formation de la couche d'oxyde protectrice résulte d'une diffusion anionique, il peut être supposé que la croissance des nodules ou de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a lieu à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / alliage. En respect du type de semiconduction de cet oxyde, le défaut diffusant responsable de sa croissance est nécessairement en substitution dans le sous réseau anionique. Il peut par conséquent s'agir de la lacune d'oxygène, considérée ici doublement chargée,  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ , ou, comme cela a été évoqué lors de l'analyse des résultats obtenus par SIMS, d'un ion hydroxyde en substitution,  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ .

Il est également possible de remarquer que dans le cas où une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est formée, les cations de fer et de nickel doivent nécessairement diffuser à travers cette couche, soit pour permettre la croissance de la couche de chromite mixte de nickel et de fer, soit pour être relâchés en solution. Ce phénomène de diffusion des cations de fer et de nickel à travers une couche continue de chromine, qui a déjà été mis en évidence dans le cadre d'étude d'oxydation sous gaz à haute température <sup>[Lob92, Sab05]</sup>, permet de proposer une diffusion de ces cations, sous la forme d'interstitiels (en respect du type de semiconduction mis en évidence par PEC), à travers les nodules ou la couche continue de sesquioxyde de chrome.

Ainsi, la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface entre ce dernier et l'alliage peut être décrite par l'étape élémentaire (E.4.18) :



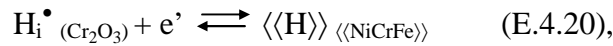
en considérant que la lacune d'oxygène est le défaut diffusant, ou par les étapes (E.4.18) et (E.4.19) en supposant que l'hydroxyde en substitution, diffusant par sauts successifs sur des lacunes d'oxygène <sup>[Wou96]</sup>, est le défaut responsable de la croissance :



<sup>3</sup> Les défauts ponctuels sont ici décrits à l'aide de la notation de Kröger-Vink <sup>[Krö64]</sup>.

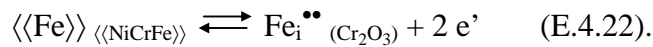
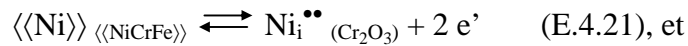


Dans ce dernier cas, le proton interstitiel formé peut se dissoudre dans l'alliage, suivant l'étape élémentaire (E.4.20) :



la présence d'hydrogène dissous dans l'alliage 600 exposé en milieu de type primaire ayant déjà été mis en évidence dans le cadre de l'étude des phénomènes de corrosion sous contrainte [Foc99].

Parallèlement, la dissolution, à cette même interface, de cations de fer et nickel dans  $Cr_2O_3$  peut être décrite par les réactions suivantes :



Les cations interstitiels et les défauts en substitution dans le sous réseau anionique diffusent à travers la chromine jusqu'à l'interface  $Cr_2O_3 / Ni_{(1-x)}Fe_{(x+y)}Cr_{(2-y)}O_4$ , les mécanismes de croissance de ce dernier oxyde étant discutés au paragraphe suivant.

### 3.1.1.2. Chromite mixte de nickel et de fer

Cet oxyde constitue la seule couche continue se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire à 325 °C, mise en évidence dans cette étude. Hormis sa continuité, plusieurs autres caractéristiques de cette couche protectrice ont pu être établies :

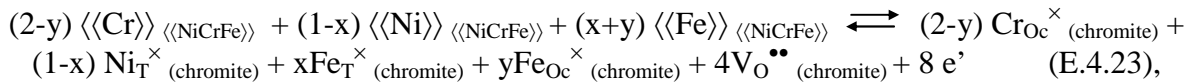
- sa croissance résulte d'une diffusion anionique (analyses par RBS et SIMS) et comme dans le cas de  $Cr_2O_3$ ,  $Ni_{(1-x)}Fe_{(x+y)}Cr_{(2-y)}O_4$  est un semiconducteur de type n (caractérisation par PEC) ;
- la diffusion de l'oxygène à travers cette couche résulte d'un mécanisme mettant en jeu des courts-circuits de diffusion (analyses par SIMS) ;
- une augmentation du taux de défaut de surface de l'alliage conduit à une densification du réseau des courts-circuits de type joints ou sous joints de grains au travers de cette couche (comparaison d'observations par MET sur deux plaquettes, l'une simplement polie et l'autre ayant subi une implantation de  $Xe^{3+}$ ) ;
- les teneurs en fer, nickel et chrome au sein de cette couche dépendent de leurs concentrations dans le milieu de type primaire (observations par MET sur échantillons d'alliage Ni-30Cr).

Il est de plus important de remarquer que cette couche d'oxyde semble présenter une limite de solubilité extrêmement faible en milieu de type primaire. En effet, alors que des teneurs significatives en fer et nickel ont été mesurées dans ce type de milieu dans le cadre de plusieurs études [Gar98, Del04], la teneur en chrome reste en revanche beaucoup plus faible [Gar98] voire inférieure à la limite de détection de la méthode de dosage employée [Del04].

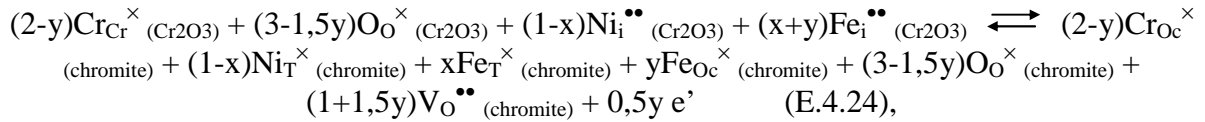
La dissolution sélective des cations de nickel et de fer depuis les sites normaux du sous-réseau cationique semble également pouvoir être éliminée, car celle-ci conduirait à l'apparition de lacunes métalliques dans l'oxyde. Dans ce dernier cas de figure, la photocaractéristique en potentiel réalisée par PEC sur cet oxyde serait caractéristique de son caractère isolant (à la fois semiconducteur de types n et p), comme cela a été observé dans le cas de couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formée à 900 °C sous air (figure 3.16). Or seule une contribution de type n a été mise en évidence sur cet oxyde (figure 3.22).

Si bien que comme dans le cas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , le défaut responsable de la croissance de la couche d'oxyde semble être soit la lacune d'oxygène, soit l'hydroxyde en substitution, le relâchement résultant quant à lui d'une diffusion de cations sous la forme d'interstitiels.

En présence de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la croissance du chromite mixte peut résulter soit de la consommation de cet oxyde, soit de la consommation directe de l'alliage (figure 3.41). Ainsi deux mécanismes en parallèle peuvent être proposés pour décrire cette croissance, l'étape (E.4.23) décrivant la réaction à l'interface chromite / alliage :



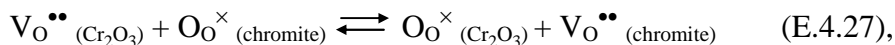
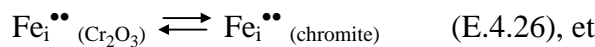
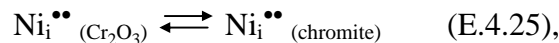
et l'étape (E.4.24) la réaction à l'interface  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4 / \text{Cr}_2\text{O}_3$  :



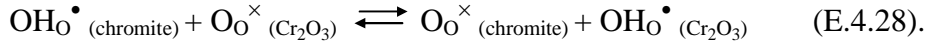
dans lesquels les notations T et Oc utilisées pour décrire les sites normaux du réseau du chromite mixte réfèrent respectivement aux sites tétraédriques et octaédriques. Les étapes (E.4.23) et (E.4.24) sont ici écrites dans le cas où le défaut diffusant responsable de la croissance est la lacune d'oxygène. Pour rendre compte du cas où le défaut promouvant la croissance de la couche est l'hydroxyde en substitution, il convient d'adjoindre les étapes (E.4.19) et (E.4.20), dans lesquelles l'oxyde considéré est cette fois  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$ , à (E.4.23) pour décrire la croissance à partir de l'alliage.

De plus, afin de pouvoir rendre compte des phénomènes de relâchement, il est nécessaire de considérer une dissolution des cations de fer et de nickel sous la forme d'interstitiels dans le chromite mixte. A l'interface  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4 / \text{alliage}$ , cette dissolution est décrite par des étapes identiques à (E.4.21) et (E.4.22), dans lesquels l'oxyde considéré est  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$ .

En revanche, à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$ , cette dissolution est décrite par le transfert de défauts entre les deux oxydes, s'appliquant également aux lacunes d'oxygène :



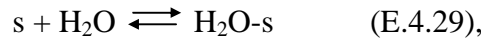
l'étape élémentaire (E.4.28) s'ajoutant à (E.4.27) dans le cas d'une croissance via l'ion hydroxyde en substitution :



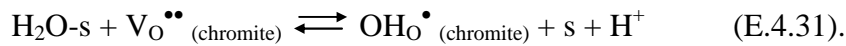
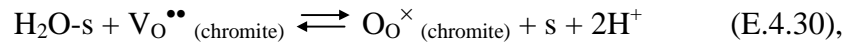
Ces défauts, formés à l'interface interne, diffusent à travers la couche de chromite mixte pour rejoindre l'interface  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$  / milieu. Les analyses par SIMS ayant mis en évidence une diffusion de l'oxygène via des courts-circuits de type joints de grains, il est possible de supposer que la diffusion des cations interstitiels met en jeu le même type de courts-circuits de diffusion.

Dès lors, la question de la signification physique de la notion de défauts ponctuels dans les joints de grains peut être posée. Galerie *et al.* <sup>[Gal01]</sup> considèrent l'existence de défauts ponctuels dans les joints de grains, traduisant le caractère cristallin de ces derniers, mais précisent que l'existence de lacunes aux joints de grains n'a pas de sens physique. En revanche, d'après Guillopé <sup>[Gui84]</sup>, si le joint de grains présente bien un caractère cristallin jusqu'à des températures de l'ordre de  $0,4 T_f$  ( $T_f$  étant la température de fusion), une diffusion par un mécanisme lacunaire est tout à fait envisageable. Ces travaux permettent donc d'émettre l'hypothèse de joints présentant un caractère cristallin, dans lequel la diffusion de défauts ponctuels est possible, dans la gamme de température correspondant aux conditions de type primaire.

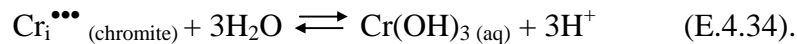
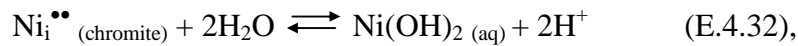
A l'interface  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$  / milieu, l'adsorption de l'eau peut être décrite par la réaction (E.4.29) :



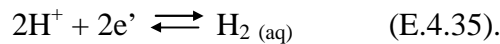
les lacunes d'oxygène étant consommées ou les ions hydroxydes substitués, respectivement suivant (E.4.30) ou (E.4.31) :



Les cations sont quant à eux relâchés dans le milieu de type primaire, sous la forme de complexes aqueux neutres <sup>[Bev96, Bev97a, Bev97b]</sup>, suivant les réactions :

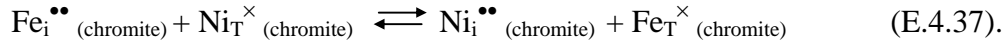
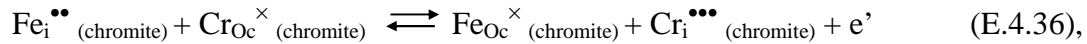


La consommation des électrons produits par l'ensemble des phénomènes d'oxydation décrit précédemment pouvant être matérialisée par l'étape élémentaire (E.4.35) :



Afin de décrire le lien existant entre la composition de la couche de chromite mixte et les concentrations en cations dans le milieu aqueux, il est nécessaire de considérer l'existence

des deux étapes suivantes, traduisant l'échange des cations entre les sites normaux et interstitiels, en tous points de la couche de  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$  :



Il est possible de remarquer, la quantité de chrome relâché dans le milieu de type primaire étant très faible <sup>[Gar98, Del04]</sup>, que la réaction (E.4.34) pourrait être négligée dans la description du relâchement. Cette hypothèse est cohérente avec les données thermodynamiques présentées au chapitre 3, qui montre que les chromites de fer ou de nickel sont des structures beaucoup plus stables en milieu aqueux hydrogéné à haute température que le ferrite de nickel. Dès lors, la réaction (E.4.36), est susceptible de conduire à une valeur de  $y$  dans  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x+y)}\text{Cr}_{(2-y)}\text{O}_4$  extrêmement faible. Cette réaction semblent donc également pouvoir être négligée, et le chromite mixte de nickel et de fer être décrit par la formule  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ , sans que la description du système réel n'en soit altérée de manière notable.

### 3.1.2. Couche d'oxyde externe

Cette couche d'oxyde a fait l'objet de moins d'investigations que la couche protectrice, toutefois, les résultats recueillis, rappelés ci-dessous, permettent de proposer quelques hypothèses concernant son mécanisme de croissance :

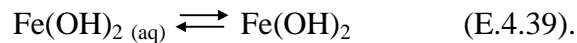
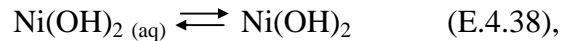
- elle est constituée de cristallites de ferrite de nickel, dont la composition dépend des teneurs en fer et en nickel dans le milieu aqueux (observations par MET sur les alliages 690 et Ni-30Cr) ;
- les défauts de surface de l'alliage, ainsi que l'existence de relations d'épitaxie, favorisent la germination ou la croissance de ces cristallites (observations par MET et MEB) ;
- la présence d'hydroxyde de nickel au sein de cette couche, résultant vraisemblablement d'un phénomène de précipitation (observation par XPS sur un échantillon de chrome pur), a également été mise en évidence (observations par MET, PEC et XPS), ce dernier ne pouvant exister qu'à l'état métastable (données thermodynamiques).

Il peut également être remarqué que la présence d'hydroxyde de fer solide semble avoir été mise en évidence par XPS à la surface d'un échantillon de chrome pur exposé en milieu de type primaire à 325 °C. Carrette *et al.* <sup>[Car02a]</sup> ont également proposé la présence de cet hydroxyde au sein des couches se formant sur les alliages à base nickel, à partir d'analyses par XPS également. Comme dans le cas de l'hydroxyde de nickel solide, les précipités de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sont métastables <sup>[Bev96]</sup>.

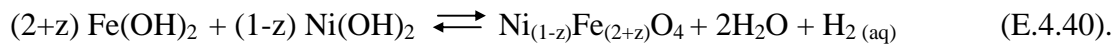
De plus, si la croissance des cristallites de magnétite à la surface des aciers inoxydables a parfois été décrite à partir de la réaction de Schikorr <sup>[Ber68, Ber72]</sup> (comme cela a été présenté au paragraphe 3.1.3.1.3 du chapitre 1), la formation du ferrite de nickel a également été décrite comme résultant de la précipitation des hydroxydes aqueux de nickel et de fer <sup>[San77, Han96]</sup>. Nishino *et al.* <sup>[Nis88]</sup> ont également mis en évidence la formation de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

à partir d'hydroxydes de nickel et de fer solide en milieu aqueux à des températures allant jusqu'à 280 °C.

Ainsi le relâchement des cations de fer et de nickel en solution peut conduire à une sursaturation dans la couche limite de diffusion. Il est alors possible d'envisager que la formation d'hydroxydes de nickel ou de fer solides à la surface résulte d'un phénomène de précipitation depuis les complexes aqueux stables, suivant les réactions :



Ces hydroxydes étant métastables, leur précipitation pourrait constituer une étape intermédiaire dans la formation des cristaux de ferrite de nickel, si cette précipitation est cinétiquement favorable. Enfin, ces hydroxydes pourraient diffuser en surface de la couche protectrice vers des sites de germination préférentiels des cristaux de ferrite, ou favoriser la formation de ces cristaux, suivant la réaction (E.4.40) :



Ce type de mécanisme, résultant d'un phénomène de précipitation suite à une sursaturation dans la couche limite de diffusion <sup>[Tap86]</sup> peut rendre compte de l'influence des teneurs moyennes en cations fer et nickel dans le volume de la solution, dès lors que l'on considère que ces concentrations varient dans le temps. En effet, leurs évolutions temporelles modifient les gradients de concentrations en fer et nickel dans la couche limite de diffusion d'épaisseur constante, conduisant à une variation des sursaturations respectives.

Toutefois, ce mécanisme, uniquement basé sur des phénomènes de précipitation, ne permet pas de rendre compte de la formation d'une faible quantité de cristallites ou de plaquettes lors de l'exposition des alliages à base nickel sous vapeur d'eau, tel que cela a été observé dans le cadre de plusieurs études <sup>[Gar98, Car02a]</sup>. Il est en revanche possible d'envisager, en milieu gazeux, que des cations de fer et de nickel diffusant à travers la couche d'oxyde protectrice puissent atteindre l'interface oxyde / gaz et diffuser en surface pour contribuer à la formation des cristaux de ferrite de nickel.

### 3.2. Considérations cinétiques

L'influence du taux de défauts de surface sur l'allure des cinétiques de corrosion a été mise en évidence dans la première partie de ce chapitre. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde se formant, lors de l'exposition, en milieu de type primaire, de plaquettes polies en alliage 690, suit une loi de type parabolique. En revanche, les échantillons présentant un taux de défauts de surface substantiel conduisent à des cinétiques d'oxydation relativement différentes, la vitesse initiale ainsi que sa décroissance avec le taux d'avancement étant beaucoup plus importantes.

Les mécanismes, qui viennent d'être détaillés, proposent une croissance de la couche de chromite via la diffusion de l'oxygène à travers un réseau de courts-circuits, dont la densité dépend du taux de défauts en surface de l'alliage. Ce dernier paramètre influence également la vitesse de formation des nodules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enfin, la croissance de la couche de chromite se

fait par deux mécanismes en parallèle, soit à l'interface chromite / alliage, soit à l'interface chromite /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

L'observation d'une cinétique de croissance parabolique, sur les plaquettes polies en alliage 690, présentant par ailleurs une faible quantité de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , permet de proposer que l'étape limitante de la croissance de la couche de chromite à partir de l'alliage est la diffusion de l'oxygène via des courts-circuits de type joints de grains.

Dans ce cas, une augmentation du taux de défauts de surface de l'alliage, conduit à une augmentation du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène, décrit par l'équation (E.4.17), via une densification du réseau des courts-circuits à travers la couche de chromite. Il en résulte une augmentation de la vitesse de croissance de la couche.

Mais parallèlement, la présence de ces défauts de surface conduit à une augmentation de la vitesse de formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui couvrira plus rapidement l'interface entre le chromite et l'alliage. Si la formation de la couche de chromite à partir de la chromine est supposée plus lente qu'à partir de l'alliage, la diminution de la vitesse globale de croissance de la couche protectrice avec le taux d'avancement sera d'autant plus rapide que la vitesse de formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sera importante.

Ce type de mécanisme est donc susceptible d'expliquer l'allure des cinétiques observées dans le cadre de ces travaux, ainsi que celles recensées dans la littérature, pour des échantillons présentant *a priori* un état de surface perturbé <sup>[Car02a, Mac04a]</sup> et conduisant à l'observation d'une croissance initiale rapide, suivie d'une importante diminution de la vitesse, ces cinétiques étant parfois décrites par la loi logarithmique.

S'il est possible, à partir de ces quelques considérations, de vulgariser l'influence du taux de défauts de surface sur la cinétique de croissance de la couche protectrice, se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire, une étude plus approfondie, de la nature des étapes limitantes et de la possibilité de rendre compte, par une modélisation simplifiée, des mécanismes de croissance de cette couche apparaît tout à fait complémentaire. Outre l'influence des défauts de surface, cette approche, présentée dans le chapitre 5, permettra également de discuter des évolutions de comportement susceptibles d'émerger suite à la variation de paramètres tels que le taux de chrome dans l'alliage ou la quantité d'hydrogène dissous.



## *Chapitre 5 : Vers une modélisation cinétique*



L'objet de ce cinquième chapitre n'est pas de proposer une modélisation complète des mécanismes régissant le phénomène de corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, mais de développer, à partir d'une discussion quant à la nature des processus limitants, quelques-uns des aspects nécessaires à une telle modélisation. Ces développements, résultant des hypothèses proposées, permettent de décrire l'influence de paramètres tels que le taux de défauts de surface, la concentration en hydrogène dissous et la teneur en chrome de l'alliage, sur les cinétiques d'oxydation et de relâchement. Ces effets seront également commentés en regard des résultats expérimentaux issus de ces travaux ou recensés dans la littérature.

Ainsi, dans la première partie de ce chapitre seront présentées les hypothèses générales sur lesquelles sont basés les aspects de modélisation cinétique développés par la suite.

Dans une seconde partie, une approche purement physico-chimique de la modélisation des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde protectrice sera détaillée.

Enfin, l'intérêt de développer une modélisation géométrique de ces mécanismes, notamment dans l'objectif de rendre compte de la formation des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sera discuté dans la dernière partie de ce chapitre.

## **1. Hypothèses générales retenues**

### **1.1. Processus potentiellement limitants**

#### **1.1.1. Croissance de la couche de chromite mixte de nickel et de fer**

Le mécanisme de formation de la couche d'oxyde, présenté dans le chapitre 4, propose l'existence de deux modes de croissance différents de la couche de chromite mixte de nickel et de fer. Cette croissance peut résulter soit de la consommation directe de l'alliage (étape (E.4.23)), soit de la consommation des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (étape (E.4.24)). L'existence de ces deux modes de formation permet d'émettre l'hypothèse de deux mécanismes de croissance de la couche de chromite mixte différents, avec éventuellement une étape limitante associée à chacun des mécanismes, ces deux étapes pouvant être différentes.

Les résultats obtenus dans ce même chapitre ont permis de proposer une croissance de la couche de chromite mixte associée à un mécanisme de diffusion anionique, les défauts ponctuels responsables de cette croissance étant en substitution dans le sous-réseau de l'oxygène ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  ou  $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ ).

Sur les plaquettes polies en alliage 690 (présentant par ailleurs une faible quantité de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dont l'influence sur la croissance de la couche de chromite est supposée négligeable), la cinétique de croissance de la couche d'oxyde protectrice (figure 4.2) suit une loi de type parabolique. Cette loi cinétique, confrontée aux profils de diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde, obtenus par SIMS (figure 4.12), permet de proposer que le processus limitant la croissance de la couche de chromite, à partir de l'alliage, est la diffusion des défauts ponctuels associés à l'oxygène, via le réseau des courts-circuits (de type joints de grains) existant à travers cette couche.

Dans l'hypothèse où la forte diminution de la vitesse de croissance de la couche protectrice avec le taux d'avancement, observée sur les échantillons présentant une densité de

défauts en surface de l'alliage élevée, peut être expliquée par une cinétique de formation de la couche de chromite mixte plus lente à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que depuis l'alliage, deux processus limitants sont envisageables. En effet, la réaction d'interface entre le chromite mixte et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , décrite par l'étape élémentaire (E.4.24), et l'apport des cations de nickel et de fer à travers la chromine (ce processus regroupant quatre étapes, les réactions d'insertion (E.4.21) et (E.4.22) des cations de nickel et de fer à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / alliage et la diffusion de ces cations à travers le sesquioxyde de chrome), sont les seuls processus susceptibles d'être plus lent que la diffusion de l'oxygène à travers la couche de chromite.

En supposant qu'il n'y a pas de variation locale des gradients de concentration au sein d'un oxyde, la réaction de conversion de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en chromite mixte peut être considérée comme à l'équilibre, par analogie avec la réaction de formation de l'oxyde spinelle à partir de l'alliage (décrite par l'étape élémentaire (E.4.23)).

De plus, s'il est supposé que la diffusion des cations de fer et de nickel, à travers  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et la couche de chromite mixte, met en jeu le même type de courts-circuits que la diffusion de l'oxygène, à des températures de l'ordre de 300 °C ; une comparaison des valeurs de coefficients de diffusion aux joints de grains de ces espèces, publiées dans la littérature, peut apporter des éléments de réponse quant à la nature du processus limitant la croissance de la couche de chromite mixte à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

La diffusion des cations de chrome, de fer et de nickel, ainsi que celle de l'oxygène, à travers les couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été étudiée par plusieurs auteurs <sup>[Lob92, Tsa96, Sab05]</sup>, dans une gamme de température allant de 700 °C à 900 °C. Les résultats obtenus par Lobnig *et al.* <sup>[Lob92]</sup>, à 900°C, mettent en évidence des coefficients de diffusion aux joints de grains du même ordre de grandeur pour le chrome et le fer, alors que celui du nickel est sensiblement plus faible (environ deux ordres de grandeur). Sabioni *et al.* <sup>[Sab05]</sup> ont mesuré  $\kappa \cdot D_{\text{cc}}^{\text{Fe}}$  ( $\kappa$  étant le facteur de ségrégation inhérent au phénomène d'hétérodifusion <sup>[Phi90]</sup>) dans le cas de la diffusion des cations de fer à travers une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , entre 700 °C et 900 °C. Ces auteurs ont comparé leurs valeurs à celles de  $D_{\text{cc}}^{\text{Cr}}$  mesurées par Tsai *et al.* <sup>[Tsa96]</sup> dans le cas de la diffusion du chrome dans la chromine. Si cette comparaison, mettant en évidence moins d'un ordre de grandeur d'écart, à une température de 900 °C, entre les valeurs de  $\kappa \cdot D_{\text{cc}}^{\text{Fe}}$  et  $D_{\text{cc}}^{\text{Cr}}$ , est cohérente avec les résultats obtenus par Lobnig *et al.* <sup>[Lob92]</sup>, celle-ci montre également que l'écart entre ces deux coefficients de diffusion augmente de manière notable lorsque la température diminue <sup>[Sab05]</sup>, l'énergie d'activation associée à l'hétérodifusion du fer ( $E_a = 249 \text{ kJ.mol}^{-1}$  <sup>[Sab05]</sup>) étant plus élevée que celle correspondant à l'autodiffusion du chrome ( $E_a = 135 \text{ kJ.mol}^{-1}$  <sup>[Tsa96, Sab05]</sup>), dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . De plus, les travaux de Tsai *et al.* <sup>[Tsa96]</sup> mettent également en évidence des valeurs de  $D_{\text{cc}}^{\text{O}}$ , associées à l'autodiffusion de l'oxygène dans la chromine, très proches de celles de  $D_{\text{cc}}^{\text{Cr}}$ , pour des températures de 800 °C et 900 °C. Il est dès lors possible d'émettre l'hypothèse d'une diffusion de l'oxygène à travers  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , via le réseau des joints de grains, plus rapide que celle du fer via ces mêmes courts-circuits, la différence entre les deux coefficients de diffusion augmentant de manière significative avec une diminution de la température.

Le tableau 5.1 présente une synthèse non exhaustive de valeurs de coefficients de diffusion, aux joints de grains ou apparents, de différents cations et de l'oxygène, à travers des couches de chromite ou de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , évaluées à partir de résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ces travaux ou extrapolées à l'aide de données publiées <sup>[Hem94, Tsa96, Hun97, Sab05]</sup>. L'utilisation de valeurs de coefficient de diffusion, mesurées à haute température, dans l'objectif d'en extrapoler la valeur à une température plus basse est souvent sujette à caution,

notamment en raison du changement des mécanismes de diffusion mis en jeu, résultant de l'abaissement de la température. Toutefois, les valeurs présentées dans le tableau 5.1 résultent soit de l'extrapolation de valeurs mesurées dans lesquelles les parts respectives associées à la diffusion en volume et aux joints de grains sont évaluées [Tsa96, Hun97, Sab05], soit d'une extrapolation pondérée à partir de la mesure du coefficient de diffusion de l'isotope de masse 58 du cobalt à travers des spinelles de type chromite et ferrite de cobalt à 285°C [Hem94]. Il peut ainsi être présumé que si l'extrapolation de ces valeurs engendre une forte incertitude, l'ordre de grandeur est respecté. Ces données permettent ainsi de supposer que si les coefficients d'autodiffusion des cations et de l'oxygène, à travers  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou les spinelles de type chromite, sont du même ordre de grandeur, le coefficient d'hétérodiffusion des cations à travers  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est en revanche significativement plus faible que ces derniers (de cinq à six ordres de grandeur).

Ces considérations permettent de proposer que la diffusion des cations de fer et de nickel à travers  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est le processus susceptible de limiter la croissance du chromite mixte à partir des nodules. Il est toutefois possible de remarquer que les nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  observés dans le chapitre 3 semblent avoir la forme d'une calotte sphérique. Dans ces conditions, à l'interface triple nodule / chromite / alliage, le flux de diffusion des cations à travers le nodule est infini et la diffusion de l'oxygène à travers la couche de chromite mixte redevient le processus limitant la croissance de celle-ci.

Suivant cette dernière remarque, il peut être proposé que si la croissance du chromite mixte à partir de l'alliage résulte d'un régime pur de diffusion des défauts ponctuels associés à l'oxygène à travers cette couche, sa croissance à partir des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  découle, quant à elle, d'un régime mixte de diffusion de l'oxygène à travers le spinelle et d'hétérodiffusion des cations à travers le sesquioxyde.

températures (en °C)	natures de l'oxyde	espèces diffusantes	D <sub>app</sub>	(κ.)D <sub>cc</sub>	natures des données	références
			(en cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )			
325	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	-	5×10 <sup>-17</sup>	extrapolation à partir de mesures réalisées entre 700 et 900 °C	[Tsa96] [Hun97]
		Cr	-	1×10 <sup>-17</sup>		[Tsa96] [Hun97] [Sab05]
		Fe	-	5×10 <sup>-23</sup>		[Sab05]
	chromite mixte de Ni et Fe	O	-	10 <sup>-18</sup> -10 <sup>-17</sup>	évaluation à partir d'analyses SIMS	ces travaux
285	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni	3×10 <sup>-18</sup>	-	extrapolation corrigée à partir de mesures de D <sub>app</sub> ( <sup>58</sup> Co) à 285 °C	[Hem94]
		Cr	9×10 <sup>-18</sup>	-		

Tableau 5.1 : Synthèse non exhaustive de valeurs de coefficients de diffusion aux joints de grains ou apparents, de différents cations et de l'oxygène, à travers des couches de chromite ou de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , évalués à partir de résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ces travaux, ou extrapolés à une température de l'ordre de 300 °C, à partir de différentes données publiées [Hem94, Tsa96, Hun97, Sab05].

### 1.1.2. Croissance des nodules de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

La forme approximativement hémisphérique (mise en évidence à partir des observations par MET présentées dans le chapitre 3) des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  permet de supposer que leur cinétique de croissance n'est pas seulement contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers cet oxyde. Les réactions d'interface associées à la croissance de la couche de chromite mixte ayant été supposées à l'équilibre dans le paragraphe précédent, le seul processus interfacial potentiellement limitant est la réaction de formation des nodules de chromine à partir de l'alliage (décrite par l'étape (E.4.18) dans le chapitre 4).

S'il est supposé que la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  résulte uniquement d'un contrôle cinétique interfacial (étape élémentaire (E.4.18)), alors la vitesse de formation du sesquioxyde de chrome est constante <sup>[Sar00]</sup>. Or sa vitesse de consommation par la croissance de la couche de chromite mixte, résultant d'un processus diffusionnel, diminue dans le temps.

Cette hypothèse conduit donc à proposer une augmentation de la vitesse de croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (si celle-ci est définie comme la différence entre la vitesse de formation de la chromine à l'interface alliage /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et sa vitesse de consommation à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / chromite mixte) avec la durée d'exposition, tendant vers une valeur limite égale à sa vitesse de formation, et par suite, une augmentation, à terme, de l'épaisseur de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à une vitesse quasiment constante. Ce type de contrôle cinétique n'est *a priori* pas compatible avec les difficultés rencontrées (suite aux faibles épaisseurs des couches d'oxyde formées) dans le cadre d'études antérieures <sup>[Car02a, Del04]</sup>, sur des échantillons présentant pourtant un état de surface perturbé, pour mettre en évidence la présence d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à partir d'observations par MET, réalisées pour des durées d'immersion importante (jusqu'à 2160 heures).

En revanche, les travaux publiés font état de l'observation d'une épaisseur d'alliage déchromée <sup>[Car02a, Pan02, Del04]</sup>, sous-jacente à la couche d'oxyde. Cette zone déchromée a également été observée dans le cadre de cette étude dans le cas d'échantillons présentant un état de surface dégradé, et attribuée à l'oxydation préférentielle du chrome résultant de la formation des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ce résultat a été discuté au paragraphe 1.2 du chapitre 4).

Ces considérations permettent donc d'émettre l'hypothèse d'une formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface alliage / sesquioxyde découlant d'un contrôle cinétique mixte de la réaction d'interface interne et de la diffusion du chrome dans l'alliage.

Il peut toutefois être remarqué que le coefficient de diffusion du chrome aux joints de grains de l'alliage 600, extrapolé d'après des données publiées par Pruthi *et al.* <sup>[Pru77]</sup>, est de l'ordre de  $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 325 °C. L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion apparent du chrome dans l'alliage,  $D_{\text{app}}^{\text{Cr}}$  peut ainsi être évalué, à partir de l'expression (E.4.17) et de la taille des grains d'alliage (indiquée dans le chapitre 2) à environ  $10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $f \approx 5 \times 10^{-5}$  d'après la relation (E.4.8)).

Cette valeur, inférieure d'environ deux ordres grandeurs, à celle de  $D_{\text{app}}^{\text{O}}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , qui peut être évaluée à partir de la taille de grains dans la couche de chromite mixte (indiquée dans le chapitre 4) et de la valeur de  $D_{\text{cc}}^{\text{O}}$ , extrapolée à partir de mesures réalisées à plus haute température <sup>[Tsa96, Hun97]</sup> (indiquée dans le tableau 5.1), est cohérente avec le régime cinétique proposé. En revanche, dans le cadre des résultats publiés notamment par Carrette *et al.* <sup>[Car02a, Del04]</sup>, faisant état d'une couche de microstructure perturbée (d'une épaisseur de

l'ordre de quelques centaines de nanomètres) en surface de l'alliage sous-jacent, caractérisée par un important taux de défauts de surface, mais également une taille de grains (de l'ordre de la centaine de nanomètres) nettement plus faible que celle de la matrice, il peut être supposé que  $D_{app}^{Cr}$  dans cette couche d'alliage finement polycristalline et  $D_{app}^O$  dans l'oxyde soient du même ordre de grandeur. Dès lors, un régime cinétique mixte de diffusion de l'oxygène dans  $Cr_2O_3$ , diffusion du chrome dans l'alliage et réaction d'interface alliage / sesquioxyde peut être envisagé. S'il apparaît comme nécessaire d'étudier l'influence de ce type de régime cinétique dans l'objectif de réaliser une modélisation complète de la corrosion généralisée des tubes de générateur de vapeur en milieu primaire, celle-ci ne sera pas développée dans ce chapitre, ce type d'état de surface n'ayant pas été observé expérimentalement dans le cadre de ces travaux.

### 1.1.3. Relâchement des cations en solution

Les cations interstitiels de fer et de nickel, diffusant à travers la couche d'oxyde protectrice, sont considérés comme « relâchés », aucune distinction n'étant faite, en première approximation, entre les cations édifiant la couche externe et ceux circulant effectivement dans le fluide. Le coefficient d'autodiffusion des cations à travers les oxydes spinelles de type chromite semble, d'après les données collectées dans le tableau 5.1, du même ordre de grandeur que celui de l'oxygène. Il peut ainsi être proposé que le processus limitant le relâchement des cations est la diffusion de ces derniers à travers la couche d'oxyde protectrice. Dès lors, il apparaît que comme dans le cas de la croissance de la couche de chromite mixte, deux régimes cinétiques peuvent être envisagés :

- un régime pur de diffusion des cations de fer et de nickel à travers la couche de chromite, lorsque celle-ci croît à partir de l'alliage,
- un régime mixte de diffusion de ces cations interstitiels à travers la couche de chromite et d'hétérodiffusion de ces derniers à travers le sesquioxyde, lorsque la couche croît à partir d'un nodule de  $Cr_2O_3$ .

### 1.2. Système réactionnel simplifié

Le mécanisme de formation de la couche d'oxyde présenté dans le chapitre 4 est relativement complexe à modéliser, en raison notamment, de la variation continue de la composition de la couche de  $Ni_{(1-x)}Fe_{(x+y)}Cr_{(2-y)}O_4$  à travers son épaisseur, et de la nécessité de traiter des flux de diffusion du nickel et du fer en parallèle à travers la couche d'oxyde, ces deux espèces pouvant être engagées dans les mêmes étapes d'interfaces.

S'il est important de rendre compte de cette complexité dans l'objectif d'obtenir un modèle prédictif de la corrosion uniforme des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, le système peut être simplifié dans le cadre d'une étude qualitative de l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'allure des courbes cinétiques, résultant des hypothèses proposées quant à la nature des étapes cinétiquement déterminantes.

Ainsi, le système réactionnel simplifié, servant de base aux développements de modélisation exposés dans la suite de ce chapitre, est présenté sur la figure 5.1. L'alliage considéré est composé de nickel et de chrome, sa corrosion en milieu aqueux hydrogéné à haute température conduisant à la formation d'une couche d'oxyde protectrice, constituée de  $Cr_2O_3$  et  $NiCr_2O_4$ , et au relâchement de nickel en solution sous la forme du complexe aqueux

neutre  $\text{Ni(OH)}_2$  (aq). Ce dernier, selon sa concentration en solution, est susceptible de précipiter à la surface de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  pour former une couche externe non protectrice d'hydroxyde de nickel.

Il est également possible de remarquer sur la figure 5.1 que le système réactionnel peut être divisé en deux sous-systèmes, qui peuvent être traités séparément, d'un point de vue physico-chimique, selon que la croissance de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  se fait directement à partir de l'alliage ou par consommation des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , eux mêmes croissant à partir du substrat. Ces deux sous-systèmes seront traités successivement dans la seconde partie de ce chapitre, en considérant que le défaut diffusant dans les sous-réseaux anioniques, de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , est la lacune d'oxygène.

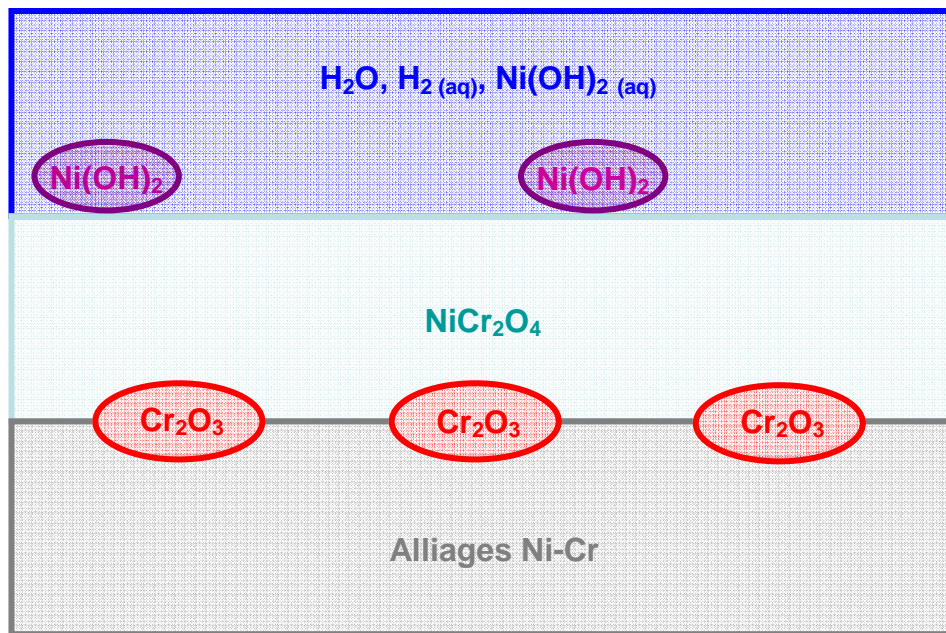


Figure 5.1 : Représentation schématisée du système réactionnel simplifié servant de base aux développements de modélisation.

### 1.3. Hypothèses complémentaires

Dans l'objectif de simplifier un peu plus les développements de modélisation cinétique qui vont être exposés dans la suite de ce chapitre, quelques hypothèses complémentaires ont été ajoutées à celle déjà énoncées.

Sur la base de la théorie d'Eyring généralisée aux processus hétérogènes <sup>[Sar00]</sup>, l'ordre des réactions élémentaires est nul par rapport aux constituants jouant le rôle d'un solvant, cette hypothèse étant appliquée notamment au cas de l'eau liquide. De même, l'activité des solvants est considérée comme égale à l'unité, l'activité des autres constituants étant décrite par leur fraction molaire.

L'électroneutralité locale est respectée en tous points de la couche d'oxyde. Les flux d'espèces, selon la direction  $x$ , sont décrits par l'équation (E.5.1), dans laquelle l'influence du gradient de potentiel électrique à travers l'oxyde, sur les flux de diffusion, est négligée :

$$J_{A(1)} = -D_{A(1)} \frac{\partial C_{A(1)}}{\partial x} \quad (\text{E.5.1}),$$

où  $J_{A(1)}$  est le flux de l'espèce A,  $D_{A(1)}$  est le coefficient de diffusion apparent de cette espèce (décrit par l'expression (E.4.17)) dans la phase 1 (indiquée par la notation (1) en indice) et  $C_{A(1)}$  est la concentration volumique en espèce A dans la phase 1, elle même décrite par l'expression (E.5.2) :

$$C_{A(1)} = \frac{[A]_{(1)}}{V_{M(1)}} \quad (\text{E.5.2}),$$

dans laquelle  $V_{M(1)}$  est le volume molaire de la phase 1 et  $[A]_{(1)}$  la fraction molaire en A dans cette phase. Les notations  $[A]_{(i)}$  et  $[A]_{(e)}$  rencontrées par la suite réfèrent respectivement aux fractions molaires aux interfaces interne et externe de la phase considérée.

Enfin, il sera supposé, dans la suite de ce chapitre, que le système réactionnel satisfait à l'hypothèse de quasi-stationnarité telle qu'énoncée par Sarrazin *et al.*<sup>[Sar00]</sup> :

$$\frac{\partial C_{A(1)}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{A(1)}}{\partial x} \approx 0 \quad (\text{E.5.3}),$$

les différents flux de matière étant considérés comme conservatifs.

## 2. Approche physico-chimique de la modélisation cinétique

L'objet de cette seconde partie est de développer une approche purement physico-chimique de la modélisation du système réactionnel simplifié, présenté sur la figure 5.1. A ce titre, aucune considération géométrique ne sera prise en compte dans ce paragraphe, le système étant considéré comme unidimensionnel. Celui-ci sera décomposé en deux sous-systèmes, traités séparément, selon que la croissance de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  résulte d'une consommation directe de l'alliage ou des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ces deux sous-systèmes seront considérés dans le cas où le défaut ponctuel responsable de la croissance de la couche d'oxyde est la lacune d'oxygène.

Comme cela a été discuté dans le chapitre 4, il est également envisageable que le défaut diffusant dans le sous réseau anionique soit l'ion hydroxyde en substitution. Les mécanismes relatant la croissance d'une couche d'oxyde via la diffusion de ce type de défaut supposent également la présence de lacunes d'oxygène dans le sous réseau anionique<sup>[Wou96]</sup>. Dans ce type de développement, la concentration en ions hydroxydes, diffusant via le réseau des lacunes d'oxygènes, est considérée comme faible devant la teneur en lacunes, si bien qu'aucun gradient de concentration de ces dernières n'est considéré<sup>[Wou96]</sup>.

Suivant ces hypothèses, le traitement des deux sous-systèmes conduit à des développements similaires quelle que soit la nature des défauts ponctuels responsables de la croissance de la couche d'oxyde. C'est pourquoi, en l'absence de résultats expérimentaux discriminants vis-à-vis de ces deux défauts, seul le cas mettant en œuvre des lacunes d'oxygène sera traité. Il sera toutefois fait mention de l'importance de la nature du défaut diffusant lors

de la discussion relative aux influences, sur les cinétiques d'oxydation et de relâchement, du taux de chrome dans l'alliage et de la quantité d'hydrogène dissous en milieu aqueux.

Enfin, il peut être noté que dans toute la suite du paragraphe 2, les indices (1), (2), (al) et (aq) réfèrent respectivement à  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , l'alliage Ni-Cr et le milieu aqueux.

## 2.1. Le sous-système Ni-Cr / $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2$ (aq), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (aq)

Un schéma du sous-système considéré est présenté sur la figure 5.2,  $X_1(t)$  représentant l'épaisseur de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

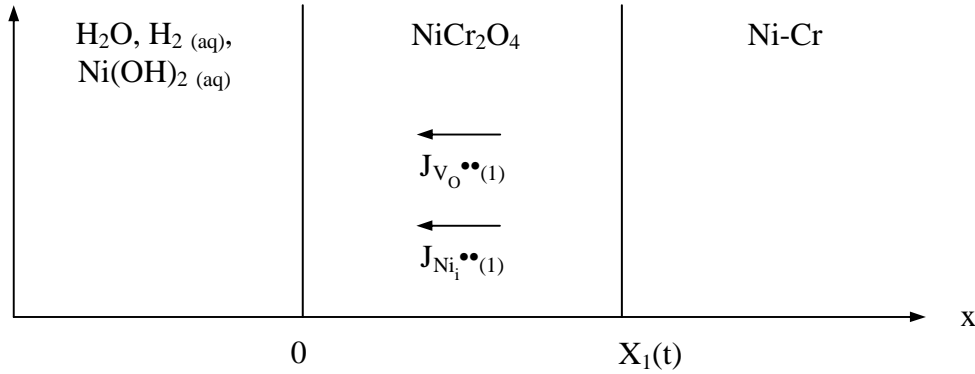


Figure 5.2 : Schéma du sous-système Ni-Cr /  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  (aq),  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (aq) tel que modélisé au paragraphe 2.1.

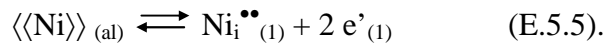
### 2.1.1. Description du mécanisme réactionnel considéré

#### 2.1.1.1. Interface $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / Ni-Cr

A cette interface, la demi-réaction interne de croissance de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  est décrite par l'étape élémentaire (E.5.4) :



En parallèle de cette première étape élémentaire, l'insertion des cations de nickel dans  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  est décrite par la réaction (E.5.5) :



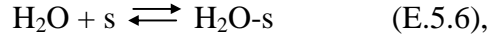
#### 2.1.1.2. Diffusion des défauts ponctuels à travers $\text{NiCr}_2\text{O}_4$

Les troisième et quatrième étapes de ce mécanisme se déroulent à nouveau parallèlement et correspondent respectivement à la diffusion des lacunes d'oxygène et des cations de nickel interstitiel à travers le chromite de nickel, depuis l'interface interne vers l'interface externe de cette couche.

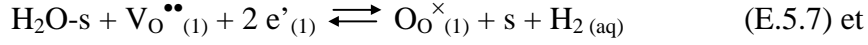
#### 2.1.1.3. Interface $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ / milieu aqueux

A cette interface, l'adsorption des molécules d'eau, supposée non dissociative [Wou96], est décrite par l'étape (E.5.6) :

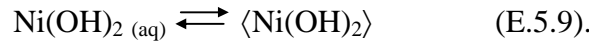




où s représente un site d'adsorption. Les molécules d'eau adsorbées lors de l'étape (E.5.6) sont nécessaires au déroulement des deux étapes suivantes, ayant lieu là encore en parallèle, et décrivant la croissance du chromite du nickel (E.5.7) et le relâchement en solution des cations de nickel interstitiels (E.5.8), à l'interface  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  / milieu aqueux :



Enfin, les complexes aqueux neutres en solution sont susceptibles de précipiter suivant l'étape élémentaire (E.5.9) :



### 2.1.2. Expression des lois cinétiques

L'intégration de l'équation (E.5.1) conduit, dans le cadre de l'hypothèse de quasi-stationnarité, aux expressions (E.5.10) et (E.5.11), décrivant les flux de cations de nickel interstitiels et de lacunes d'oxygène à travers  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  :

$$\left| J_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}{}_{(1)}} \right| = \frac{D_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}{}_{(1)}}}{V_{M(1)}} \times \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]_{(il)} - [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]_{(el)}}{X_1(t)} \quad (\text{E.5.10}) \text{ et}$$

$$\left| J_{\text{Ni}_i^{\bullet\bullet}{}_{(1)}} \right| = \frac{D_{\text{Ni}_i^{\bullet\bullet}{}_{(1)}}}{V_{M(1)}} \times \frac{[\text{Ni}_i^{\bullet\bullet}]_{(il)} - [\text{Ni}_i^{\bullet\bullet}]_{(el)}}{X_1(t)} \quad (\text{E.5.11}),$$

dans lesquelles  $X_1(t)$  est l'épaisseur de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  pour une durée  $t$  d'exposition.

La croissance de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  à partir de l'alliage est supposée résulter d'un régime pur de diffusion des défauts ponctuels associés à l'oxygène, comme cela a été discuté au paragraphe 1 de ce chapitre. Dès lors, la vitesse de formation du chromite de nickel, ramenée à une surface d'alliage unitaire, est décrite par l'équation :

$$\frac{dn_{\text{NiCr}_2\text{O}_4}(t)}{Sdt} = \frac{dX_1(t)}{V_{M(1)} \times dt} = \frac{\left| J_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}{}_{(1)}} \right|}{4} \quad (\text{E.5.12}),$$

où  $n_{\text{NiCr}_2\text{O}_4}(t)$  représente le nombre de moles de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formées pour une durée d'exposition  $t$  et  $S$  la surface d'alliage considérée.

L'intégration de la loi de vitesse (E.5.12) conduit à une croissance de la couche d'oxyde suivant une loi parabolique classique, qui peut être décrite par la relation (E.5.13), dans laquelle  $X_1(t=0)$  représente l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde :

$$X_1(t) = \sqrt{\frac{D_{V_{O(1)}^{**}}}{2} [V_{O(1)}^{**}]^{eq} \times t + (X_1(t=0))^2} \quad (E.5.13),$$

s'il est considéré, en première approximation, que la concentration en défauts diffusants, à l'interface où ceux-ci sont consommés, peut être négligée devant celle régnant à leur interface de création [Wou96, Sar00].

A l'interface Ni-Cr / NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les étapes élémentaires (E.5.4) et (E.5.5) étant supposées à l'équilibre, les expressions de leurs constantes d'équilibre, respectivement nommées  $K_{I(1)}$  et  $K_{D(1)}$ , sont décrites par les relations (E.5.14) et (E.5.15) :

$$K_{I(1)} = \frac{([V_{O(1)}^{**}]^{eq})^4 \times ([e']_{(il)}^{eq})^8}{x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle} \times x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle}^2} \quad (E.5.14) \text{ et}$$

$$K_{D(1)} = \frac{[Ni_i^{**}]_{(il)}^{eq} \times ([e']_{(il)}^{eq})^2}{x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle}} \quad (E.5.15),$$

où  $x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle}$  et  $x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle}$  représentent les fractions molaires de chrome et de nickel dans l'alliage, ces dernières étant liées, dans le cas d'un alliage Ni-Cr, par la relation :

$$x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle} = 1 - x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle} \quad (E.5.16).$$

Le système d'équations formé par les relations (E.5.14), (E.5.15), et la relation d'électroneutralité, définie par :

$$2 [V_{O(1)}^{**}]_{(1)} + 2 [Ni_i^{**}]_{(1)} = [e']_{(1)} \quad (E.5.17),$$

permet d'exprimer les concentrations d'équilibre, à l'interface NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Ni-Cr, en défauts ioniques et électroniques, et notamment en lacunes d'oxygène et en cations de nickel interstitiels, en fonction des différentes constantes thermodynamiques et des fractions molaires en éléments d'alliage :

$$[V_{O(1)}^{**}]_{(il)}^{eq} = \frac{K_{I(1)}^{1/4} x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle}^{1/2} x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle}^{1/4}}{2^{2/3} (K_{I(1)}^{1/4} x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle}^{1/2} x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle}^{1/4} + K_{D(1)} x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle})^{2/3}} \quad (E.5.18),$$

$$[Ni_i^{**}]_{(il)}^{eq} = \frac{K_{D(1)} x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle}}{2^{2/3} (K_{I(1)}^{1/4} x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle}^{1/2} x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle}^{1/4} + K_{D(1)} x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle})^{2/3}} \quad (E.5.19).$$

D'après les hypothèses proposées au paragraphe 1 de ce chapitre, la quantité de nickel relâché,  $n_{Ni}(t)$ , résulte quant à elle d'un régime pur de diffusion du nickel interstitiel à travers la couche de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La vitesse de relâchement, ramenée à une surface d'alliage unitaire, est décrite par la loi de vitesse (E.5.20), en supposant, comme précédemment, que la concentration en défauts ponctuels à l'interface NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / milieu aqueux peut être négligée :

$$\frac{dn_{Ni}(t)}{Sdt} = \left| J_{Ni^{**}(1)} \right| = \frac{D_{Ni^{**}(1)}}{V_{M(1)}} \times \frac{[Ni_i^{**}]_{(il)}}{X_1(t)} \quad (E.5.20).$$

En remplaçant  $X_1(t)$  par l'expression (E.5.13), l'intégration de la loi de vitesse (E.5.20) conduit à la loi cinétique de relâchement définie par l'expression (E.5.21) :

$$\frac{n_{Ni}(t)}{S} = \frac{4 \times \varepsilon}{V_{M(1)}} (X_1(t) - X_1(t=0)) \quad (E.5.21),$$

dans laquelle  $\varepsilon$  est le rapport, indépendant du temps, des flux de nickels interstitiels et de lacunes d'oxygène, à travers l'oxyde  $NiCr_2O_4$ , lorsque les processus, siégeant aux interfaces interne et externe de cette couche, sont supposés à l'équilibre. Ce rapport peut être défini par la relation (E.5.22) :

$$\varepsilon = \frac{\left| J_{Ni^{**}(1)} \right|}{\left| J_{V_o^{**}(1)} \right|} = \frac{D_{Ni^{**}(1)}}{D_{V_o^{**}(1)}} \times \frac{[Ni_i^{**}]_{(il)}^{eq}}{[V_o^{**}]_{(il)}^{eq}} \quad (E.5.22).$$

### 2.1.3. Influences de la concentration en hydrogène dissous et de la teneur en chrome dans l'alliage sur les lois cinétiques

Les lois cinétiques établies pour le sous système Ni-Cr /  $NiCr_2O_4$  /  $H_2O$ ,  $H_2$  (aq),  $Ni(OH)_2$  (aq) ne décrivent pas le cas général de la corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, mais sont *a priori* à même de rendre compte des cas où le taux de défauts de surface de l'alliage, ou la durée d'exposition, sont suffisamment faibles pour que l'influence de la présence des nodules de  $Cr_2O_3$  à l'interface Ni-Cr /  $NiCr_2O_4$  soit négligeable. Typiquement, les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde protectrice, obtenues dans le cas de la corrosion de plaquettes polies en alliages 600 et 690 (présentées sur la figure 4.2 du chapitre 4), dont l'allure est parabolique, semblent satisfaire à cette condition.

C'est dans ce cas particulier, que les influences, de la concentration en hydrogène dissous dans le milieu aqueux et de la teneur en chrome de l'alliage, seront discutées dans ce paragraphe.

#### 2.1.3.1. Croissance via la diffusion des lacunes d'oxygène

Dans ce cas, la loi de croissance de la couche de chromite mixte est décrite par l'équation (E.5.13). La concentration en lacunes à l'interface interne, décrite par l'expression (E.5.18), est indépendante de la quantité d'hydrogène dissous, la loi de croissance étant, par conséquent, indépendante du pouvoir oxydant du milieu aqueux. Ce résultat est classiquement décrit dans la littérature dans le cas de la croissance d'un oxyde semiconducteur de type n en régime pur de diffusion <sup>[Sar00]</sup>.

Peu de travaux font état de la dépendance de la cinétique d'oxydation avec la teneur en hydrogène dissous, dans le cas de la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire. Les résultats obtenus par Soustelle *et al.* <sup>[Sou99]</sup> semblent mettre en évidence une dépendance de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde avec le pouvoir oxydant. Toutefois, ces observations ont été obtenues à partir d'essais réalisés en milieu statique, dans

le cadre desquels il est souvent difficile d'évaluer les influences respectives d'un paramètre sur la croissance de la couche protectrice et l'édification de la couche externe.

Il apparaît également, au travers de la relation (E.5.18), qu'une diminution de la fraction molaire de chrome dans l'alliage conduit à une diminution de la vitesse de croissance de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Ce dernier résultat permet de supposer que la couche d'oxyde protectrice formée sur l'alliage 600 est toujours plus fine que celle formée sur l'alliage 690. Sur la figure 4.2, il peut être remarqué que les courbes cinétiques de croissance des couches d'oxyde protectrices formées sur les alliages 600 et 690 semblent respecter cette tendance, l'écart entre les deux courbes étant toutefois trop faible vis-à-vis de l'incertitude de mesure pour conclure sans ambiguïté.

Les résultats obtenus par Machet <sup>[Mac04a]</sup> mettent quant à eux clairement en évidence une épaisseur de la couche d'oxyde protectrice plus fine dans le cas de l'alliage 600. Il est toutefois important de préciser que l'allure des cinétiques obtenues dans le cadre de ces travaux <sup>[Mac04a]</sup> suggère une présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface chromite / alliage non négligeable, la dépendance de la loi cinétique avec la fraction molaire de chrome pouvant être sensiblement différente, dans ce dernier cas, de celle mise en évidence en l'absence d'une quantité de chromine significative.

Dans le cas de la loi cinétique de relâchement, décrite par la relation (E.5.21), négliger les concentrations en cations de nickel interstitiels et lacunes d'oxygène à l'interface externe conduit, d'une part, à une indépendance du relâchement vis-à-vis du pouvoir oxydant, mais également à une augmentation de la quantité de nickel relâché lorsque la fraction de chrome contenue dans l'alliage diminue (les concentrations à l'interface interne étant décrites par les expressions (E.5.18) et (E.5.19)). S'il n'est à l'heure actuelle pas fait mention, dans les différents travaux publiés, de l'influence de la teneur en hydrogène dissous sur la cinétique de relâchement, les résultats obtenus par Carrette <sup>[Car02a]</sup> montrent en revanche clairement qu'un relâchement plus important est observé lors de l'exposition de l'alliage 600 en milieu de type primaire, par rapport aux résultats obtenus sur l'alliage 690. Si ces résultats sont cohérents avec la loi cinétique (E.5.21), il est nécessaire de préciser que ceux-ci ont été obtenus sur des échantillons présentant un taux de défauts de surface important. Dès lors, la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface chromite / alliage ne peut être négligée et est susceptible de modifier la dépendance de la cinétique de relâchement avec la fraction molaire en chrome de l'alliage.

### **2.1.3.2. Croissance via la diffusion des ions hydroxydes en substitution**

Si les lois cinétiques de croissance et de relâchement correspondant à la diffusion des ions hydroxydes n'ont pas été établies, deux points peuvent toutefois être précisés.

La vitesse de croissance de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  dépend dans ce cas de la concentration en ions hydroxydes en substitution à l'interface externe, et par conséquent de la teneur en hydrogène dissous, mais également de la concentration en lacunes d'oxygène, supposée constante <sup>[Wou96]</sup> (comme le montre les étapes (E.4.31) et (E.4.35) figurant au paragraphe 3 du chapitre 4). Cette dernière est fixée par la réaction (E.5.4) de formation de l'oxyde à l'interface Ni-Cr /  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et dépend par conséquent de la teneur en chrome de l'alliage.

Si bien que dans le cas où  $\text{OH}_0^\bullet$  est le défaut responsable de la croissance de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , les vitesses d'oxydation et de relâchement dépendent non seulement du taux de

chrome dans l'alliage mais également du pouvoir oxydant du milieu aqueux. Cette dernière remarque souligne la principale conclusion qui semble pouvoir être dégagée à partir des considérations discutées dans les paragraphes 2.1.3.1. et 2.1.3.2. Si, dans le cadre de l'étude expérimentale des cinétiques d'oxydation et de relâchement des alliages à base nickel en milieu de type primaire, la variation du taux de chrome dans l'alliage ne semble pas être un paramètre discriminant vis-à-vis de la nature des mécanismes mis en jeu, une étude expérimentale paramétrée par la quantité d'hydrogène dissous est en revanche susceptible d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires, quant à la nature du défaut promouvant la croissance de la couche d'oxyde protectrice.

### 2.1.3.3. Remarques concernant les lois cinétiques de relâchement

Dans les développements qui viennent d'être présentés, ainsi que dans ceux qui vont suivre, les lois cinétiques de relâchement sont établies à partir du flux de nickel interstitiel traversant la couche de chromite, cette description résultant de la nature des étapes limitantes discutées au paragraphe 1. Suivant ces hypothèses, il n'est fait aucune différence entre les cations précipitant au sein de la couche externe ou circulant effectivement dans le fluide.

En pratique, comme par exemple dans le cadre des travaux de Carrette et *al.*<sup>[Car02a, Car02c, Car04]</sup>, les cinétiques de relâchement mesurées correspondent à la quantité de cations circulant effectivement dans le milieu aqueux.

Si, comme cela sera discuté dans la suite de ce chapitre, la description adoptée dans cette étude est suffisante pour rendre compte, qualitativement, du comportement similaire des vitesses d'oxydation et de relâchement, vis-à-vis notamment d'une variation du taux de défaut en surface de l'alliage, confronter ces lois cinétiques à des données expérimentales nécessite d'évaluer l'influence des phénomènes de précipitation et de la diffusion en phase liquide, sur la quantité de cations effectivement relâchés.

Le phénomène de relâchement n'ayant pas été étudié expérimentalement dans le cadre de ces travaux, aucune hypothèse, quant à la nature des processus susceptibles de contrôler la cinétique des phénomènes de précipitation, ne sera développée par la suite.

## 2.2. Le sous-système Ni-Cr / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O, H<sub>2(aq)</sub>, Ni(OH)<sub>2(aq)</sub>

Un schéma du sous-système considéré est présenté sur la figure 5.3, X<sub>2</sub>(t) représentant la somme des épaisseurs des couches de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

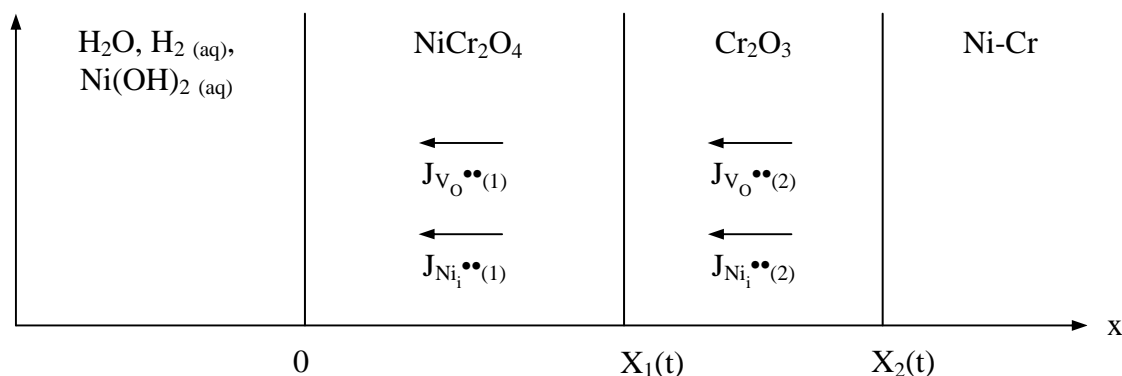
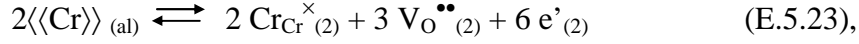


Figure 5.3 : Schéma du sous-système Ni-Cr / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O, H<sub>2(aq)</sub>, Ni(OH)<sub>2(aq)</sub> tel que modélisé au paragraphe 2.2.

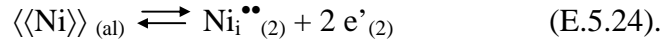
### 2.2.1. Description du mécanisme réactionnel considéré

#### 2.2.1.1. Interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ni-Cr

A cette interface, la demi-réaction interne de croissance de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est décrite par l'étape élémentaire (E.5.23) :



En parallèle de cette première étape, le sesquioxyde de chrome est dopé par la réaction d'insertion des cations de nickel interstitiels, décrite par (E.5.24) :



#### 2.2.1.2. Diffusion des défauts ponctuels à travers Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

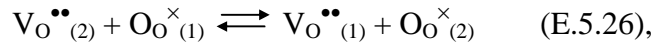
Les défauts ponctuels créés lors des étapes élémentaires (E.5.23) et (E.5.24) diffusent à travers la chromine, depuis l'interface interne jusqu'à l'interface NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ces deux étapes de diffusion se déroulant en parallèle.

#### 2.2.1.3. Interface NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

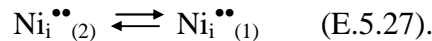
La conversion, à cette interface, de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est décrite par l'étape élémentaire (E.5.25) :



Parallèlement à cette conversion, le transfert des lacunes d'oxygène entre les deux oxydes peut être exprimé comme suit :



celui des cations de nickel interstitiel étant décrit par la réaction (E.5.27) :



#### 2.2.1.4. Diffusion des défauts ponctuels à travers NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Comme cela a déjà été décrit au paragraphe 2.1.1.2, les lacunes d'oxygène et les cations de nickel interstitiel diffusent suivant deux étapes en parallèle, à travers le chromite de nickel, de l'interface interne vers l'interface externe de cette couche.

#### 2.2.1.5. Interface NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / milieu aqueux

La description de cette interface est en tous points identiques à celle réalisée au paragraphe 2.1.1.1.

## 2.2.2. Formulation des lois cinétiques

A l'inverse du cas développé au paragraphe 2.1, les lois régissant la croissance des couches d'oxyde et le relâchement, dans le sous-système décrit par la figure 5.3, sont supposées résulter d'un régime cinétique mixte dont la nature des processus limitants a été discutée au paragraphe 1.1.

Après avoir exprimé les différents flux de matière au sein de la chromine et du chromite de nickel, une formulation du système différentiel décrivant les vitesses de croissance des couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  sera proposée. Les expressions des vitesses de croissance de ces deux oxydes seront explicitées, en fonction de la nature des processus supposés limitants, à partir de l'écriture des conditions de quasi-stationnarité appliquées aux bilans de matière des différentes espèces intermédiaires considérées <sup>[Sar00]</sup>.

### 2.2.2.1. Expression des flux particuliers

Comme au paragraphe 2.1.2, l'intégration de l'équation (E.5.1) conduit, dans le cadre de l'hypothèse de quasi-stationnarité, aux expressions décrivant les flux particuliers à travers  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (relations (E.5.10) et (E.5.11)) ainsi qu'à travers  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :

$$\left| J_{V_{\delta}^{**}(2)} \right| = \frac{D_{V_{\delta}^{**}(2)}}{V_{M(2)}} \times \frac{[V_{\delta}^{**}]_{(i2)} - [V_{\delta}^{**}]_{(e2)}}{X_2(t) - X_1(t)} \quad (\text{E.5.28}) \text{ et}$$

$$\left| J_{Ni^{**}(2)} \right| = \frac{D_{Ni^{**}(2)}}{V_{M(2)}} \times \frac{[Ni^{**}]_{(i2)} - [Ni^{**}]_{(e2)}}{X_2(t) - X_1(t)} \quad (\text{E.5.29}).$$

### 2.2.2.2. Système différentiel décrivant les vitesses de croissance de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3$

La vitesse de croissance de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  à partir  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ramenée à une surface d'alliage unitaire, est décrite par l'équation :

$$\frac{dn_{\text{NiCr}_2\text{O}_4}(t)}{Sdt} = \frac{dX_1(t)}{V_{M(1)} \times dt} = v_C \quad (\text{E.5.30}),$$

dans laquelle  $v_C$  est la vitesse de l'étape élémentaire (E.5.25), décrivant la conversion de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  à l'interface entre ces deux oxydes.

La vitesse de croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut quant à elle être décrite comme la différence, entre sa vitesse de formation  $v_{I(2)}$ , relative à l'étape élémentaire (E.5.23) décrivant la formation du sesquioxyde de chrome à l'interface entre celui-ci et l'alliage, et sa vitesse de consommation à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  /  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  suivant la réaction (E.5.25). Cette vitesse est décrite par la relation (E.5.31) :

$$\frac{dn_{\text{Cr}_2\text{O}_3}(t)}{Sdt} = \frac{1}{V_{M(2)}} \left( \frac{dX_2(t)}{dt} - \frac{dX_1(t)}{dt} \right) = v_{I(2)} - v_C \quad (\text{E.5.31}).$$

### 2.2.2.3. Expressions de $v_{I(2)}$ et $v_C$ à partir des conditions de quasi-stationnarité

Quatre processus limitant la croissance de ces deux oxydes ont été proposés au paragraphe 1.1 :

- la diffusion des lacunes d'oxygène dans  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,
- la diffusion du nickel interstitiel dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,
- la diffusion du chrome dans l'alliage,
- et la demi-réaction interne de croissance de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Si  $v_{Tn}$  est la vitesse de l'étape élémentaire (E.5.27), décrivant le transfert des cations de nickel interstitiels entre les deux oxydes, les bilans de matière associés à cette espèce intermédiaire, de part et d'autre de l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{NiCr}_2\text{O}_4$ , sont décrits par les relations (E.5.32) et (E.5.33), établies dans le cadre de l'hypothèse de quasi-stationnarité telle qu'énoncée par Sarrazin *et al.* [Sar00] :

$$\frac{a}{V_{M(1)}} \times \frac{\partial [Ni_i^{\bullet\bullet}]_{(il)}}{\partial t} = v_{Tn} - \left| J_{Ni_i^{\bullet\bullet}(1)} \right| \approx 0 \quad (\text{E.5.32}) \text{ et}$$

$$\frac{a}{V_{M(2)}} \times \frac{\partial [Ni_i^{\bullet\bullet}]_{(e2)}}{\partial t} = \left| J_{Ni_i^{\bullet\bullet}(2)} \right| - v_C - v_{Tn} \approx 0 \quad (\text{E.5.33}),$$

dans lesquelles  $a$  est un paramètre d'homogénéisation des unités ayant la valeur d'une dimension atomique [Sar00].

A l'aide des relations (E.5.32) et (E.5.33), la vitesse de croissance  $v_C$  du chromite de nickel peut être exprimée en fonction des flux de cations de nickel interstitiels dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . De plus, il a été montré au paragraphe 2.1.2 que lorsque les différentes étapes décrivant les réactions aux interfaces interne et externe du chromite de nickel sont supposées à l'équilibre, le rapport entre les flux de cations de nickel interstitiels et de lacunes d'oxygène à travers  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (décrit par la relation (E.5.22)) est constant. Si bien que  $v_C$  peut être décrite par la relation (E.5.34) :

$$v_C = \left| J_{Ni_i^{\bullet\bullet}(2)} \right| - \left| J_{Ni_i^{\bullet\bullet}(1)} \right| = \left| J_{Ni_i^{\bullet\bullet}(2)} \right| - \varepsilon \left| J_{V_o^{\bullet\bullet}(1)} \right| \quad (\text{E.5.34}),$$

en fonction des deux processus diffusionnels supposés limiter la croissance de la couche de chromite de nickel.

La vitesse  $v_{I(2)}$ , relative à la réaction (E.5.23) décrivant la formation de la chromine à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{alliage}$ , peut être exprimée par l'équation (E.5.35), s'il est supposé, en première approximation, que le terme inverse de cette loi de vitesse peut être négligé devant le terme direct :

$$v_{I(2)} = k_{I(2)} \times x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(i2)}^2 \quad (\text{E.5.35}),$$



où  $k_{I(2)}$  est la constante de vitesse directe de l'étape interfaciale (E.5.23) et  $x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(i2)}$  représente la fraction molaire de chrome dans l'alliage à l'interface Ni-Cr /  $Cr_2O_3$ . En outre, la formation de  $Cr_2O_3$  résultant, d'après les hypothèses proposées au paragraphe 1 de ce chapitre, d'un contrôle cinétique mixte de la diffusion du chrome dans l'alliage et de la vitesse de l'étape élémentaire (E.5.23),  $x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(i2)}$  peut être explicitée suivant le même type d'approche que celle développée par Deal et Grove<sup>[Dea65]</sup>.

Le bilan de matière, décrivant les variations de la fraction molaire de chrome dans l'alliage à l'interface Ni-Cr /  $Cr_2O_3$ , peut être exprimé à l'aide de la relation (E.5.36) :

$$\frac{a}{V_{M(al)}} \times \frac{\partial x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(i2)}}{\partial t} = |J_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(al)}| - 2v_{I(2)} \approx 0 \quad (E.5.36).$$

L'équation (E.5.36) souligne la nécessité de décrire le flux de chrome dans l'alliage. En première approximation, ce flux peut être décrit par la relation (E.5.37), dans laquelle il est supposé que la profondeur d'alliage déchromée est de l'ordre de la longueur de diffusion du chrome ( $D_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(al)} \times t$ )<sup>1/2</sup> :

$$|J_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(al)}| = \frac{\sqrt{D_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(al)}}}{V_{M(al)}} \times \frac{x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle}^0 - x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(i2)}}{\sqrt{t}} \quad (E.5.37),$$

$x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle}^0$  représentant la fraction molaire de chrome contenue initialement dans l'alliage.

Dès lors, en remplaçant les termes  $v_{I(2)}$  et  $|J_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(al)}|$  par leurs expressions respectives, définies par les relations (E.5.35) et (E.5.37), dans l'équation (E.5.36), cette dernière permet d'établir l'évolution temporelle de la fraction molaire de chrome à l'interface  $Cr_2O_3$  / Ni-Cr :

$$x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(i2)}(t) = \frac{\left( \sqrt{1 + \frac{8V_{M(al)} \times k_{I(2)} \times x_{\langle\langle Cr \rangle\rangle}^0 \times \sqrt{t}}{\sqrt{D_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(al)}}}} - 1 \right) \sqrt{D_{\langle\langle Cr \rangle\rangle(al)}}}{4V_{M(al)} \times k_{I(2)} \times \sqrt{t}} \quad (E.5.38).$$

La fraction molaire de chrome, à cette interface, variant dans le temps, la fraction molaire de nickel,  $x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle(i2)}$ , reliée à celle du chrome par la relation (E.5.16) varie également. Au vu de l'étape élémentaire (E.5.24) décrivant l'insertion des cations de nickel dans la chromine, la concentration en nickel interstitiel, à l'interface  $Cr_2O_3$  / Ni-Cr, dépend de la fraction molaire de nickel contenue dans l'alliage, à cette même interface. Cette fraction molaire ne peut être supposée indépendante du temps et la réaction (E.5.24) ne peut être considérée à l'équilibre, cette dernière constituant donc un cinquième processus potentiellement limitant.

La vitesse  $v_{D(2)}$ , relative à l'étape élémentaire (E.5.24), est décrite par la relation (E.5.39), en supposant, comme précédemment, que le terme inverse de cette loi de vitesse peut être négligé devant le terme direct :

$$v_{D(2)} = k_{D(2)} \times x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle(i2)} \quad (E.5.39).$$

De plus, le bilan de matière associé aux cations de nickel interstitiels, à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / alliage, peut être explicité par la relation (E.5.40) :

$$\frac{a}{V_{M(2)}} \times \frac{\partial [Ni_i^{\bullet\bullet}]_{(i2)}}{\partial t} = v_{D(2)} - \left| J_{Ni_i^{\bullet\bullet}(2)} \right| \approx 0 \quad (\text{E.5.40}).$$

L'évolution temporelle de la fraction molaire de cations de nickel interstitiels à cette interface peut dès lors être établie à l'aide de l'équation (E.5.40) [Dea65, Sar00], en remplaçant les termes  $v_{D(2)}$  et  $|J_{Ni_i^{\bullet\bullet}(2)}|$  par leurs expressions respectives, définies par les relations (E.5.39) et (E.5.29) :

$$[Ni_i^{\bullet\bullet}]_{(i2)}(t) = \frac{V_{M(2)} k_{D(2)} \times x_{\langle\langle Ni \rangle\rangle(i2)}}{D_{Ni_i^{\bullet\bullet}(2)}} (X_2(t) - X_1(t)) \quad (\text{E.5.41}),$$

s'il est supposé, comme cela a déjà été le cas au paragraphe 2.1.2, que la concentration en défauts diffusants peut être négligée, à leur interface de consommation, devant celle régnant à leur interface de création.

Les développements qui viennent d'être présentés permettent, en respect des hypothèses énoncées au paragraphe 1.1 de ce chapitre quant à la nature des processus limitants, d'explicitier  $v_{I(2)}$  et  $v_C$ , définies par les relations (E.5.34) et (E.5.35), en fonction des constantes cinétiques supposées finies et des grandeurs  $t$ ,  $X_1(t)$  et  $X_2(t)$  relatives au sous système Ni-Cr /  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  /  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  (aq),  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (aq).

Malgré les différentes hypothèses formulées dans le cadre de ce paragraphe, en vue de simplifier de manière significative les expressions de  $v_{I(2)}$  et  $v_C$ , le système différentiel formé par les équations (E.5.30) et (E.5.31), permettant la détermination des lois cinétiques décrivant l'évolution temporelle des épaisseurs de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ne semble, à l'heure actuelle, pas admettre de solution analytique. Une résolution numérique peut toutefois être envisagée, mais nécessite l'évaluation d'un nombre important de paramètre, ce travail n'ayant fait l'objet d'aucun développement dans le cadre de cette étude.

#### **2.2.2.4. Equation différentielle décrivant la vitesse de relâchement**

La vitesse de relâchement, ramenée à une surface d'alliage unitaire, peut être définie à partir de la relation (E.5.20), établie au paragraphe 2.1.2, l'intégration de cette loi de vitesse nécessitant au préalable la détermination de  $X_1(t)$  et par suite la résolution du système différentiel formé par les équations (E.5.30) et (E.5.31).

### **2.3. Bilan et limites de l'approche physico-chimique**

Les développements présentés dans ce paragraphe n'avaient pas pour objet de proposer une modélisation complète de la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, mais plutôt de discuter des possibilités de rendre compte, par une approche physico-chimique, des mécanismes régissant ce type de phénomène de corrosion en milieu aqueux à haute température, conduisant à la formation d'un oxyde multicouche et au relâchement de cations à travers cet oxyde.

Ces développements permettent de décrire l'influence de paramètres, tels que la teneur en chrome de l'alliage et la concentration en hydrogène dissous, sur les cinétiques de croissance et de relâchement, dans le cas limite où l'influence de la présence des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut être négligée. Les variations, avec ces paramètres, des lois cinétiques proposées dépendent évidemment de la nature des étapes limitantes considérées. Toutefois, dans le respect des hypothèses proposées au paragraphe 1 quant à ces processus, il apparaît qu'une dépendance des cinétiques avec le pouvoir oxydant du milieu aqueux peut être discriminante quant à la nature du défaut en substitution diffusant à travers le sous réseau anionique. En revanche, l'influence de la teneur en chrome ne semble pas permettre, du moins qualitativement, de conclure sur la nature de ce défaut ponctuel.

La dépendance des lois cinétiques avec ces deux grandeurs ne peut être évaluée précisément dans le cas du sous système  $\text{Ni-Cr} / \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{NiCr}_2\text{O}_4 / \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  (aq),  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (aq), pour lequel aucune solution analytique n'a été obtenue. Néanmoins, à l'inverse du cas où la lacune d'oxygène promeut la croissance de l'oxyde, la diffusion de l'ion hydroxyde en substitution conduit comme dans le cas précédent à une variation des lois cinétiques avec la concentration en hydrogène dissous.

De plus, les résultats présentées dans la chapitre 3 et 4, confrontés aux données publiées dans la littérature, permettent de proposer un certain nombre d'hypothèses plausibles quant à la nature des processus susceptibles de limiter la cinétique de corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire. La validité de ces postulats ne peut toutefois être éprouvée que par l'étude expérimentale des dépendances qu'ils impliquent, sur les variations de l'avancement avec les paramètres extensifs du système.

Enfin, si cette approche physico-chimique, unidimensionnelle, est susceptible de décrire les deux cas limites du phénomènes de corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température, qui peuvent être définis, pour le premier, par une influence négligeable des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la croissance de la couche de chromite et le relâchement ; et pour le second, par l'existence d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface chromite alliage ; l'ensemble des cas intermédiaires nécessite le développement d'une approche décrivant la germination, la croissance et la coalescence des nodules.

Cette approche, tridimensionnelle, implique nécessairement de tenir compte de la géométrie des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , celle-ci étant susceptible de conduire à des variations locales de la vitesse de réaction, dans le cas où celle-ci est contrôlée par un régime mixte. Ce type d'approche, relativement complexe, n'a pas fait l'objet d'un développement dans le cadre de ces travaux. Néanmoins, la dernière partie de ce chapitre présente l'étude d'un cas extrêmement simplifié, dans l'objectif de mettre en évidence comment la description des phénomènes de germination-croissance des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est susceptible de rendre compte, qualitativement, de l'influence du taux de défauts de surface sur les cinétiques d'oxydation et de relâchement.

### 3. Approche géométrique

#### 3.1. Description générale

La figure 5.4 représente une surface  $S_0$  d'une projection plane de l'interface  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  / Ni-Cr. Cette surface, indépendante du temps, est la somme de deux surfaces variables :

$$S_0 = S_A(t) + S_N(t) \quad (\text{E.5.42}),$$

$S_A(t)$  et  $S_N(t)$  représentant respectivement les surfaces d'alliage (indiqué A) et de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (indiqué N), complémentaires, dans la projection plane de l'interface.

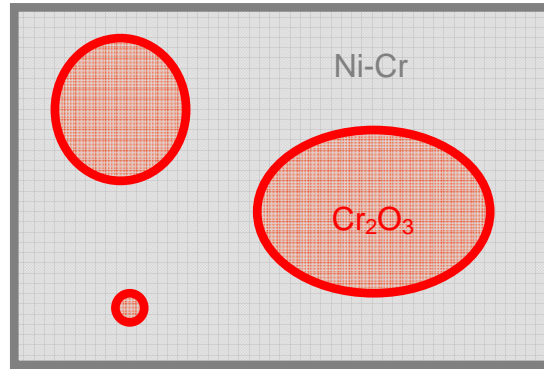


Figure 5.4 : Représentation schématique d'une projection plane de l'interface  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  / Ni-Cr.

En supposant que la vitesse de croissance de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  est différente selon que celle-ci se développe à partir de l'alliage ou des nodules, les variations des volumes de chromite de nickel formé à partir de ces deux phases peuvent être décrites par les relations ( $y_A$  représentant l'épaisseur de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formée à partir de l'alliage et  $y_N$  l'épaisseur de celle formée à partir des nodules) :

$$dV_A = S_A(t) \times dy_A \quad (\text{E.5.43}) \text{ et}$$

$$dV_N = S_N(t) \times dy_N \quad (\text{E.5.44}),$$

dont l'intégration conduit aux expressions des volumes de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formé à partir de chaque phase au temps  $t$  :

$$V_A(t) = S_A(t=0) \times y_0 + \int_0^t S_A(t) \frac{dy_A}{dt} dt \quad (\text{E.5.45}) \text{ et}$$

$$V_N(t) = S_N(t=0) \times y_0 + \int_0^t S_N(t) \frac{dy_N}{dt} dt \quad (\text{E.5.46}),$$

dans lesquelles  $y_0$  représente l'épaisseur initiale de la couche de chromite, supposée uniforme.

L'épaisseur moyenne de la couche de chromite formée peut dès lors être décrite par l'expression (E.5.47) :

$$\overline{y(t)} = \frac{V_A(t) + V_N(t)}{S_0} \quad (\text{E.5.47}).$$

Sur la base de cette description générale, l'objet des développements présentés dans la suite de ce chapitre est de proposer, à partir d'une approche extrêmement simplifiée, une description de l'influence du taux de défauts en surface de l'alliage, susceptible de rendre compte, qualitativement, de l'allure des différentes courbes cinétiques d'oxydation et de relâchement, établies dans le cadre de ces travaux ou publiées dans la littérature [Car02a, Car02c, Mac04a].

### 3.2. Hypothèses simplificatrices

En pratique, la mesure de l'avancement d'une réaction d'oxydation avec la durée d'exposition au milieu oxydant est souvent traduite en terme d'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde, supposée compacte et uniforme, comme cela est par exemple le cas pour les courbes cinétiques présentés dans le chapitre 4.

Dans l'objectif d'obtenir une expression analytique de l'évolution temporelle de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde protectrice, un certains nombres d'hypothèses simplificatrices ont été formulées. Si certaines de ces hypothèses sont trop réductrices pour que les développements qui vont suivre puissent prétendre à une description de la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, ils permettent en revanche de discuter, d'un point de vue qualitatif, de l'influence du taux de défauts en surface de l'alliage sur l'allure des cinétiques d'oxydation et de relâchement.

Ainsi, il est supposé que la profondeur d'alliage affectée par les défauts de surface est supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde protectrice, et cela quel que soit l'avancement.

Lorsque la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  croît à partir de l'alliage, sa cinétique de croissance est supposée résulter d'un régime pur de diffusion, au sein de cette couche, des défauts ponctuels associés à l'oxygène.

En revanche, lorsque celle-ci se forme à partir des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sa vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion des cations de nickel interstitiels à travers ces nodules.

Les coefficients de diffusion apparents de ces deux défauts ponctuels dépendent du taux de défauts de surface  $\rho$  de l'alliage, via son influence sur la densité du réseau des courts-circuits (de type joints de grains) au sein de l'oxyde. Cette dépendance est décrite par la relation (E.4.17) du chapitre 4, reliant  $D_{\text{app}}$  à la fraction de courts-circuits  $f$  (égale à  $3\delta/g$ ,  $g$  étant supposé dépendre de  $\rho$ ) et à  $D_{\text{cc}}$ .

Les nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont supposés germer sous la forme de germes cubiques de taille critique  $s_g^{1/2}$  ( $s_g$  étant la surface d'interface interne de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  occupée par le germe) et ne pas croître latéralement. Aucune hypothèse n'est faite quant à la nature du processus limitant leur croissance à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Ni-Cr}$ , mais la vitesse de ce dernier est supposée égale à la

vitesse de consommation du sesquioxyde de chrome par la réaction de formation du chromite de nickel. Si bien que l'épaisseur des nodules est considérée comme indépendante du temps et égale à  $s_g^{1/2}$ .

### 3.3. Expressions des lois cinétiques

#### 3.3.1. Germination des nodules de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

La vitesse de germination  $v_g$  des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface  $\text{NiCr}_2\text{O}_4 / \text{Ni-Cr}$  peut être décrite, comme cela a été initialement proposé par Soustelle et Pijolat <sup>[Sou97]</sup>, par le produit de la surface libre  $S_A(t)$  et de la fréquence surfacique de germination  $\gamma(\rho)$  <sup>[Sou97, Per02, Fav06]</sup>, cette dernière étant supposée dépendre du taux de défauts de surface de l'alliage :

$$v_g = S_A(t) \times \gamma(\rho) \quad (\text{E.5.48}).$$

Si  $N_g(t)$  est le nombre de germes formés à l'instant  $t$ , alors la vitesse de germination peut être décrite par la relation (E.5.49) <sup>[Per02]</sup> :

$$\frac{dN_g(t)}{dt} = v_g = S_A(t) \times \gamma(\rho) \quad (\text{E.5.49}).$$

En supposant l'absence initiale de germes et en exprimant la surface libre de germination à l'instant  $t$  par la relation (E.5.50) :

$$S_A(t) = S_0 - N_g(t) \times s_g \quad (\text{E.5.50}),$$

l'intégration de la loi de vitesse (E.5.49) conduit à l'expression de  $N_g(t)$  :

$$N_g(t) = \frac{S_0 [1 - \exp(-\gamma(\rho) \times s_g \times t)]}{s_g} \quad (\text{E.5.51}).$$

Dès lors, l'expression de  $S_A(t)$  peut être déduite des relations (E.5.50) et (E.5.51) :

$$S_A(t) = S_0 \exp(-\gamma(\rho) \times s_g \times t) \quad (\text{E.5.52}).$$

#### 3.3.2. Croissance de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

L'épaisseur des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ayant été supposée indépendante du temps, le volume de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formé est défini par la relation (E.5.53) :

$$V_C(t) = s_g^{1/2} \times S_0 [1 - \exp(-\gamma(\rho) \times s_g \times t)] \quad (\text{E.5.53}),$$

cet oxyde occupant une surface d'interface  $S_N(t)$ , égale au produit  $N_g(t) \times s_g$  :

$$S_N(t) = S_0 [1 - \exp(-\gamma(\rho) \times s_g \times t)] \quad (\text{E.5.54}).$$

### 3.3.3. Croissance de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ à partir de l'alliage

En respect des hypothèses présentées au paragraphe 3.2, l'épaisseur de la couche de chromite formée à partir de l'alliage  $y_A(t)$ , résultant d'un régime pur de diffusion des défauts ponctuels associés à l'oxygène, peut être décrite par la relation (E.5.13) établie au paragraphe 2.1 de ce chapitre.

En supposant, que la relation (E.5.55), liant le coefficient d'autodiffusion  $D_j$  d'une espèce  $j$ , au coefficient de diffusion du défaut associé  $D_\delta$  et à la fraction molaire en défaut  $x_\delta$  dans le sous-réseau de  $j$  <sup>[Sar00, Sou06]</sup>, est vérifiée :

$$D_j = x_\delta \times D_\delta \quad (\text{E.5.55}),$$

$y_A(t)$  peut être décrite comme suit :

$$y_A(t) = \sqrt{2 \times f \times D_{cc}^o \times t + y_0^2} \quad (\text{E.5.56}).$$

Dès lors, l'intégration de la relation (E.5.45), dans laquelle  $S_A(t)$  et  $y_A(t)$  sont remplacées par leurs expressions respectives, définies par (E.5.52) et (E.5.56), permet de déterminer le volume de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formé à partir de l'alliage, pour une surface d'interface unitaire :

$$\frac{V_A(t)}{S_0} = \frac{f \sqrt{\pi} \cdot D_{cc}^o \cdot \exp\left(\frac{2s_g \gamma(\rho) \cdot y_0^2}{f \cdot D_{cc}^o}\right) \times \left( \text{erf}\left(\sqrt{s_g \gamma(\rho) \cdot \left(\frac{2y_0^2}{f \cdot D_{cc}^o} + t\right)}\right) - \text{erf}\left(\sqrt{\frac{2s_g \gamma(\rho) \cdot y_0^2}{f \cdot D_{cc}^o}}\right) \right)}{2^{3/2} \sqrt{f \cdot D_{cc}^o \cdot s_g \gamma(\rho)}} + y_0 \quad (\text{E.5.57}).$$

### 3.3.4. Croissance de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ à partir des nodules de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

La vitesse de croissance de la couche de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , formée à partir des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en supposant que la totalité du flux de cations de nickel interstitiels traversant ces derniers contribue à la croissance du spinelle, peut être décrite par l'expression (E.5.58) :

$$\frac{dy_N(t)}{dt} = \frac{V_{M(1)}}{V_{M(2)}} \times \frac{f \cdot \kappa \cdot D_{cc}^{Ni}}{s_g^{1/2}} \quad (\text{E.5.58}),$$

s'il est admis, en première approximation, que le coefficient d'hétérodiffusion du nickel dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\kappa \cdot D_{cc}^{Ni}$ ) rend compte du produit  $D_{\text{Ni}_i^{\bullet\bullet}(2)} \times [\text{Ni}_i^{\bullet\bullet}]_{(i2)}$ .

L'intégration de la relation (E.5.46), dans laquelle  $S_N(t)$  et  $dy_N(t)/dt$  sont remplacées par leurs expressions, définies respectivement par (E.5.54) et (E.5.58), permet, dans ce cas, de déterminer le volume de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formé à partir des nodules, pour une surface d'interface unitaire :

$$\frac{V_N(t)}{S_0} = \frac{\exp(-s_g \gamma(\rho).t) \times (1 + \exp(s_g \gamma(\rho).t) \times (s_g \gamma(\rho).t - 1))}{s_g \gamma(\rho)} \times \frac{V_{M(1)}}{V_{M(2)}} \times \frac{f \cdot \kappa \cdot D_{cc}^{Ni}}{s_g^{1/2}} \quad (E.5.59).$$

### 3.3.5. Epaisseur équivalente de la couche d'oxyde protectrice

Dès lors l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde protectrice, supposée compacte et uniforme, peut être définie comme la somme, de l'épaisseur moyenne de la couche de  $NiCr_2O_4$  (décrite par la relation E.5.47), et du rapport du volume de  $Cr_2O_3$  formé (défini par l'expression (E.5.53)) à la surface  $S_0$  considérée.

### 3.4. Influence du taux de défauts de surface de l'alliage sur l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde

L'influence du taux de défauts en surface de l'alliage, sur les variations temporelles de l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde peut être évaluée, à condition de définir une loi de variation de la fréquence surfacique de germination  $\gamma(\rho)$  avec ce taux de défaut de surface.

En l'absence de données expérimentales ou issues de la littérature, sur la dépendance de  $\gamma$  avec  $\rho$ , il sera supposé, en première approximation, que les influences du taux de défauts, sur la fréquence de germination et sur la fraction volumique de courts-circuits  $f$  au sein de l'oxyde, peuvent être décrite par le même type de loi de variation. Dès lors, pour chaque fraction de courts-circuits considérée, une valeur de  $\gamma$ , proportionnelle à  $f$ , peut être définie.

En raison de la somme des approximations réalisées dans ce paragraphe, seule l'allure des courbes décrivant les variations de l'épaisseur équivalente peut être comparée aux données expérimentales. Dans cette optique, la figure 5.5 présente les variations temporelles normalisées de cette épaisseur, pour différents taux de défauts de surface, matérialisés ici par la fraction volumique de courts-circuits qu'ils génèrent au sein de l'oxyde.

Suivant les données accessibles, expérimentalement ou issues de la littérature, discutées dans la première partie de ce chapitre, le rapport entre les coefficients, via les courts-circuits, d'autodiffusion de l'oxygène dans  $NiCr_2O_4$  et d'hétérodiffusion du nickel dans  $Cr_2O_3$  a été fixé à 10000, de sorte de rendre compte d'une différence de vitesse significative, entre les deux mécanismes promouvant la croissance de l'oxyde spinelle.

L'épaisseur initiale  $y_0$  de la couche de  $NiCr_2O_4$  a été prise égale à 1 nm, cette valeur étant de l'ordre de grandeur de l'épaisseur, déterminée par NRA (figure 4.2 du chapitre 4), du film d'oxyde natif se formant sur les plaquettes polies d'alliages 600 et 690.

La constante de proportionnalité entre  $\gamma$  et  $f$  a été prise égale  $10^9/3 \text{ nm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le choix de cette valeur est purement arbitraire, mais permet de rendre compte, pour un volume de germe fixé à  $1 \text{ nm}^3$ , d'un recouvrement très rapide, devant un temps d'exposition unité, de la surface d'interface par les nodules de  $Cr_2O_3$ , pour la valeur maximale de la fraction de courts-circuits ( $f = 1$ ). Ce cas permet ainsi de simuler l'allure de la cinétique de croissance lorsqu'une couche continue de  $Cr_2O_3$  s'établit rapidement. A l'inverse, pour la valeur minimale de  $f$  (égale à 0,015), seuls quelques centièmes de la surface d'interface sont recouverts par les nodules au bout du temps d'exposition unité, de sorte que ce second cas limite puisse quant à lui rendre compte de l'allure de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde protectrice lorsque l'influence de la présence des nodules de  $Cr_2O_3$  est négligeable.



Les courbes présentées sur la figure 5.5 montre que l'approche développée dans ce paragraphe permet d'obtenir une description assez réaliste de l'allure des différentes cinétiques d'oxydation expérimentales, obtenues dans le cadre de ces travaux (figure 4.2 du chapitre 4) ou publiées dans la littérature [Car02a, Mac04a].

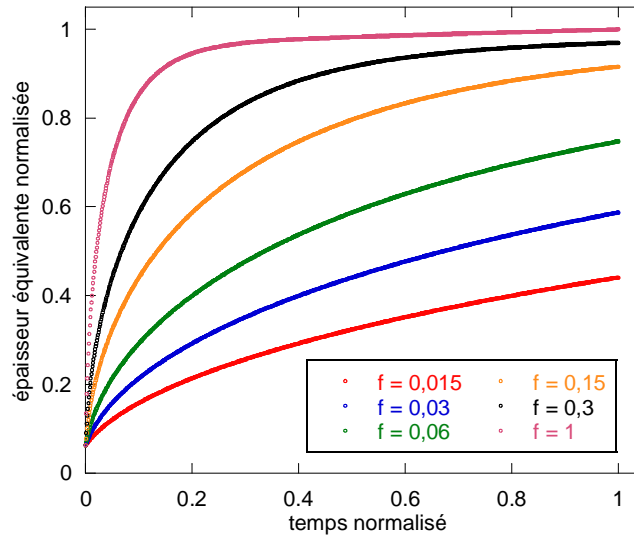


Figure 5.5 : Variations de l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde protectrice, normalisée à l'épaisseur maximale atteinte pour une durée et une fraction de courts-circuits unitaires, en fonction d'un temps d'exposition normalisé, pour différentes valeurs de la fraction de courts-circuits de diffusion au sein de la couche d'oxyde.

En ne tenant compte que de l'influence du taux de défauts en surface de l'alliage, sur les coefficients de diffusion apparents au sein des deux oxydes considérés et sur la fréquence de germination des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , il est ainsi possible de montrer qu'un état de surface peu défectueux conduira à une épaisseur de couche d'oxyde relativement faible, mais suivant une cinétique d'oxydation d'allure parabolique.

En revanche un taux de défauts de surface élevé conduira à une vitesse de croissance initialement plus importante, en raison d'un réseau de courts-circuits plus dense au sein de l'oxyde, mais également à une diminution plus drastique de cette vitesse avec le taux d'avancement, résultant des effets combinés du caractère bloquant des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de l'augmentation de leur fréquence de germination.

L'allure des cinétiques d'oxydation obtenue peut dès lors, alors que l'état de surface de l'alliage est le seul paramètre variable, être décrite comme parabolique, logarithmique [Mac04a, Gal06], ou asymptotique [Car02a, Car03].

En supposant, comme cela a été proposé au paragraphe 1.1, que la cinétique de relâchement est limitée par la diffusion des cations à travers la couche de chromite mixte, lorsque celle-ci croît à partir de l'alliage, et par leur diffusion à travers le sesquioxyde de chrome, lorsque c'est la consommation de ce dernier qui promeut la croissance du spinelle, il peut être remarqué que l'évolution attendue de ces cinétiques avec le taux de défauts de surface sera en tous points identique aux résultats présentés sur la figure 5.5. Or, les cinétiques expérimentales de relâchement, publiées par Carrette *et al.* [Car02c] (présentées sur la figure 5.6) pour trois états de surface de l'alliage différents, dénommés par ces auteurs comme électropoli (EP), à l'état de réception (AR) et écroui (CW), mettent en évidence une

dépendance avec le taux de défauts qui semble comparable, qualitativement, à celle prévue sur la figure 5.5. Il est toutefois important de préciser que conclure, sans ambiguïté, quant à l'influence du taux de défauts sur ces courbes cinétiques, aurait *a priori* nécessité une mesure du relâchement, pour les trois états de surface étudiés, jusqu'à des durées d'exposition de l'ordre du millier d'heure.

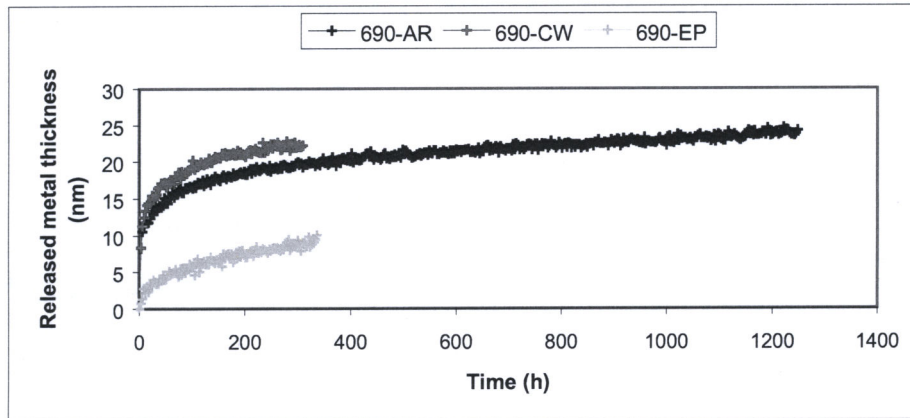


Figure 5.6 : cinétiques expérimentales de relâchement, mesurées *in situ*, sur des échantillons tubulaires d'alliage 690 exposés en milieu de type primaire à 325 °C, et présentant trois états de surface différents : électropoli (EP), état de réception (AR) et écroui (CW), d'après Carrette *et al.* [Car02c].

### 3.5. Bilan et limites de l'approche développée

Les développements présentés dans ce paragraphe, quant à l'influence simultanée du taux de défauts de surface de l'alliage, sur les phénomènes de diffusion à travers les deux oxydes considérés, mais également sur les mécanismes de germination des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , conduisent à proposer une dépendance des cinétiques d'oxydation et de relâchement des alliages à base nickel en milieu de type primaire, qui apparaît comme cohérente, d'un point de vu qualitatif, avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ces travaux ou publiés dans la littérature [Mac04a, Gal06, Car02a, Car03, Car02c].

Si cette cohérence constitue un premier résultat encourageant, vis-à-vis d'une part, de la compréhension des mécanismes régissant ce phénomène de corrosion, mais également de l'approche de modélisation développée, la simplification drastique du problème réel, reposant sur les hypothèses présentées au paragraphe 3.2, ne permet pas de conclure quant à la possibilité d'aboutir à un modèle prédictif à partir de cette démarche.

Dans l'objectif de se rapprocher de la réalité, et par suite d'éprouver la robustesse de ce type d'approche vis-à-vis des résultats expérimentaux, des développements de modélisation cinétique, tenant compte de la croissance et de la géométrie des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , peuvent être envisagés. Typiquement, l'approche proposée par Mampel [Del69], constitue une base de travail pour l'établissement d'un modèle cinétique de germination-croissance des nodules incluant leur coalescence, mais nécessite d'être adaptée pour tenir compte du déplacement de l'interface chromite mixte / sesquioxyde de chrome.

De plus, considérer une géométrie hémisphérique des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , implique nécessairement, dès lors qu'un contrôle cinétique mixte, mettant en jeu au moins une étape de

diffusion à travers ces derniers est envisagé, des variations locales de la vitesse de réaction. Une conséquence naturelle du caractère anisotrope de cette vitesse est la non planéité de l'interface alliage / couche d'oxyde, dont le traitement semble nécessiter, à l'heure actuelle, une approche tridimensionnelle.

Enfin, si à la lueur des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4, l'existence de liens semble démontrée, entre le taux de défauts de surface de l'alliage et, d'une part la densité du réseau de courts-circuits de diffusion au sein de l'oxyde, mais également la fréquence de germination des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , les lois de variations de ces deux grandeurs avec l'état de surface nécessite d'être étudiées, mais également codifiées. En effet, la question de la signification physique du taux de défauts de surface de l'alliage peut être posée. Aucune hypothèse quant à la nature de ces défauts n'a été proposée dans le cadre de cette étude. Il semble toutefois plausible, *a minima*, de supposer que la densité de dislocations, induite par un écrouissage superficiel, puisse constituer, en première approximation, un critère quantitatif d'évaluation de ce paramètre. De plus, dans le cadre de l'étude d'échantillons ayant subi un traitement d'implantation d'ions en vu de générer des défauts de surface (comme c'est le cas des plaquettes d'alliage 690 implantées au  $\text{Xe}^{3+}$ ), la nature et la distribution de ces défauts au sein de l'échantillon peut être étudiée par spectroscopie d'annihilation de positron (PAS)

[Lab06, Deb07]

## *Conclusions*

La corrosion généralisée des alliages à base nickel, constitutifs des tubes de générateurs de vapeur (GV), en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP) est un ensemble de phénomènes complexes, mêlant passivation, dissolution et précipitation.

L'objet de cette étude était d'apporter de nouveaux éléments de compréhension de ces phénomènes, complémentaires aux résultats obtenus dans le cadre d'études antérieures, du point de vue des mécanismes régissant la croissance de la couche d'oxyde, et notamment l'édification de la couche interne protectrice.

Dans ce contexte, un état de l'art de la corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température a permis de souligner la nécessité d'approfondir la description de la nature et de la structure de l'oxyde multicouche se formant à la surface de ces alliages.

A partir d'échantillons présentant un état de surface modèle, un travail de caractérisation fine de la couche d'oxyde a conduit à la proposition d'une structure multicouche caractérisée par :

- une partie externe discontinue composée de cristallites de ferrite de nickel et *a minima* d'hydroxyde nicleux,
- une partie interne protectrice constituée d'une couche continue de chromite mixte de nickel et de fer et de nodules de sesquioxyde de chrome uniformément dispersés à l'interface chromite mixte / alliage.

L'importance des phénomènes de précipitation sur l'édification de la couche externe, déjà mise en évidence par les travaux de Carrette *et al.* [Car02a, Car03] a été confirmée par la réalisation d'essais de corrosion en conditions optimales et dégradées de fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

En revanche, la structure de la couche d'oxyde protectrice mise en évidence dans le cadre de ces travaux diverge de celle classiquement reportée dans la littérature, mettant l'accent sur l'existence d'une couche continue de chromine ou décrite comme très riche en chrome [Car02a, Pan02, Mac04a], souvent associée à la présence d'une couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent [Car02a, Pan02, Del04].

De même, sur les échantillons polis, la cinétique de croissance de la couche protectrice semble suivre une loi parabolique alors que les cinétiques d'oxydation publiées sont décrites comme logarithmiques [Mac04a, Gal06] ou asymptotiques [Car02a, Car03].

L'étude expérimentale de l'influence du taux de défauts en surface de l'alliage sur la cinétique d'oxydation de l'alliage 690 a permis de mettre en évidence une évolution notable de l'allure des courbes cinétiques avec ce paramètre. En effet, sur les échantillons ayant subi une implantation de  $\text{Xe}^{3+}$ , la vitesse initiale de croissance est beaucoup plus importante, mais celle-ci diminue également plus rapidement avec le taux d'avancement que dans le cas d'une loi de type parabolique.

Ces évolutions, en termes de comportement cinétique, peuvent être rapprochées de l'évolution structurale de l'oxyde protecteur. Ainsi, une augmentation du taux de défauts de surface de l'alliage conduit parallèlement à une diminution de la cristallinité de la couche de

chromite mixte mais également à une augmentation de la densité de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , associée à l'apparition d'une légère déchromisation en surface de l'alliage sous-jacent. Ces résultats sont cohérents avec les observations réalisées sur un échantillon tubulaire d'alliage 690, représentatif de l'état de surface industriel, sur lequel une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quasiment continue et une déchromisation d'autant plus importante ont été mises en évidence. Dès lors, il semble que le taux de défauts de surface ait une influence prépondérante sur les mécanismes d'édification de la couche protectrice.

Ces derniers ont été étudiés expérimentalement, notamment à partir d'expériences mettant en œuvre des marqueurs et des traceurs, dont les résultats ont permis de montrer que la croissance de la couche interne résulte essentiellement d'un mécanisme impliquant la diffusion d'un défaut ponctuel en substitution dans le sous-réseau anionique, via des courts-circuits de type joints ou sous-joints de grains. Ces résultats n'ont toutefois pas permis de conclure quant à la nature du défaut : la prédominance, aussi bien de la lacune d'oxygène que de l'ion hydroxyde pouvant être envisagée.

La structure de l'oxyde interne, et sa croissance par un processus requérant une diffusion anionique, ont conduit à la proposition d'un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde protectrice, mettant notamment en évidence deux modes de formation de la couche de chromite mixte :

- soit directement à partir de l'alliage,
- soit à partir des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la formation de ces derniers résultant d'un mécanisme de germination-croissance.

A partir des analyses réalisées par SIMS, une évaluation du coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains de la couche de chromite mixte a pu être réalisée. Cette valeur a été confrontée aux coefficients de diffusion, extrapolés à partir de mesures obtenues à plus haute température <sup>[Hem94, Tsa96, Hun97, Sab05]</sup>, des espèces intervenant dans le mécanisme proposé. De ces comparaisons, plusieurs hypothèses quant à la nature des étapes limitant la croissance de l'oxyde protecteur et le relâchement ont été avancées, considérant notamment :

- le rôle prépondérant de la diffusion de l'oxygène à travers le chromite mixte lors de sa croissance à partir de l'alliage,
- la prépondérance de la diffusion des cations interstitiels à travers la couche de chromite mixte, dans le processus de relâchement, également lorsque cet oxyde croît depuis l'alliage,
- l'influence de l'hétérodifusion des cations interstitiels à travers la chromine sur la vitesse de croissance de la couche de chromite mixte à partir des nodules et sur la vitesse de relâchement dans le cas de ce dernier mécanisme de formation.

Sur la base de ces considérations, quelques développements de modélisation cinétique, basés sur une approche physico-chimique, ont permis de discuter de l'influence du taux de chrome de l'alliage sur les cinétiques, mais également de leurs dépendances avec le pouvoir oxydant du milieu aqueux et particulièrement des aspects mécanistes (nature du défaut ponctuel promouvant la croissance) qu'elles impliquent. Afin de rendre compte de l'influence double du taux de défauts de surface de l'alliage, sur la fréquence de germination des nodules

de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mais également sur la densité du réseau de courts-circuits de diffusion au sein de la couche de chromite mixte, une approche géométrique a également été développée. Si la simplification drastique du problème réel ne permet pas de conclure quant à la validité de cette dernière, les premiers résultats obtenus par simulation semblent à même de rendre compte, non seulement de l'allure des différentes cinétiques d'oxydation obtenues dans le cadre de ces travaux ou recensées dans la littérature <sup>[Car02a, Mac04a]</sup>, mais également de l'allure des cinétiques de relâchement publiées <sup>[Car02c]</sup>.

Ainsi, les résultats présentés dans cette étude, confrontés aux différentes données publiées dans la littérature, permettent de proposer un certain nombre d'hypothèses plausibles quant à la nature des processus susceptibles de limiter la corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire.

La validité de ces postulats nécessite toutefois d'être éprouvée par l'étude expérimentale des dépendances qu'ils impliquent, sur les variations du taux d'avancement avec les différents paramètres susceptibles d'être discriminants, tels que le taux de défauts en surface de l'alliage, la teneur en chrome, la concentration en hydrogène dissous ou la température, ce dernier paramètre n'ayant pas fait l'objet de développement dans le cadre de ces travaux.

Ainsi, une étude cinétique, basée sur la mesure *in situ* des vitesses d'oxydation et de relâchement, et s'appuyant sur la méthode des décrochements <sup>[Sou97, Pij05]</sup>, permettrait d'affiner la description des mécanismes et des régimes cinétiques limitants de ce phénomène de corrosion. Typiquement, ce type de démarche pourrait permettre de conclure quant à la nature du défaut en substitution dans le sous-réseau anionique, en étudiant l'influence de la teneur en hydrogène dissous dans le milieu sur la cinétique d'oxydation.

Il peut être remarqué que ce dernier résultat peut aussi être obtenu à partir d'expériences mettant en œuvre des traceurs, comme celles qui ont été présentées dans cette étude, mais en analysant également par SIMS la distribution de  $^{18}\text{O}^1\text{H}$  au sein de la couche d'oxyde protectrice.

Si la détermination *in situ* des cinétiques d'oxydation et de relâchement peut permettre d'étudier finement l'influence du taux de chrome, une étude quantitative des variations de vitesse induites par le taux de défauts de surface de l'alliage apparaît comme un point de développement fondamental dans la compréhension des mécanismes régissant la corrosion des alliages à base nickel en milieu aqueux hydrogéné à haute température. Ce type d'étude peut être envisagé à partir de la réalisation d'échantillons présentant des taux de défauts de surface variables mais quantifiés, par exemple grâce à la mise en œuvre de différents traitements d'implantation ionique et à la quantification par spectroscopie d'annihilation de positron des taux de défauts associés <sup>[Lab06, Deb07]</sup>.

Dans un contexte industriel, il semble de plus nécessaire d'être capable de relier un taux de défauts à la surface d'éprouvettes de laboratoire, parfaitement maîtrisé, à l'état de surface réel d'un tube de générateur de vapeur (GV). Une réflexion doit donc être menée quant au choix d'une grandeur observable susceptible de permettre la comparaison entre ces deux types d'échantillon, dans l'objectif de s'affranchir d'une étude cinétique systématique de l'influence des différentes microstructures de surface rencontrées sur les tubes de GV industriels.

Outre ce travail expérimental, qui apparaît à l'heure actuelle comme fondamental dans l'objectif de développer un modèle qui soit le plus simple et le plus robuste possible, plusieurs développements de modélisation peuvent d'ores et déjà être envisagés.

Dans le cadre de la modélisation physico-chimique, le traitement du problème réel, tenant compte des flux de cations de nickel et de fer à travers la couche de chromite, ainsi que de la composition variable de cette couche, nécessite *a priori* un traitement numérique, qui ne peut être envisagé sans l'évaluation d'un nombre important de paramètres.

La description des phénomènes de relâchement doit également être développée, dans l'optique notamment de rendre compte de la différence entre le flux de cations traversant la couche protectrice et la quantité de ces derniers circulant effectivement dans le fluide. De ce point de vue, une réflexion quant à la nature des mécanismes de précipitation et l'importance des phénomènes de diffusion à l'état liquide doit être engagée, ce travail pouvant être couplé à une étude expérimentale de l'influence de décrochements <sup>[Sou97, Pij05]</sup>, en vitesse de circulation du fluide, sur la cinétique de relâchement.

D'un point de vue géométrique, une approche tridimensionnelle, tenant compte de la géométrie et de la croissance des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut être envisagée. Si l'approche proposée par Mampel <sup>[Del69]</sup> constitue une base de travail dans l'optique de proposer modèle cinétique de germination-croissance des nodules incluant leur coalescence, l'approche numérique développée devra également être à même de rendre compte du déplacement de l'interface chromite mixte / sesquioxyde, et de variations locales des vitesses de croissance du chromite mixte et de relâchement, dans le cas où l'existence d'un contrôle cinétique mixte, mettant en jeu au moins une étape de diffusion à travers les nodules, est avérée.





*Références Bibliographiques*

- [Agu07] A. Aguilar, J. L. Albarran, H.F. Lopez, L. Martinez, *Microstructural response on the cracking resistance of alloy 600*, Materials Letters, 61, p. 274–277, 2007.
- [Aia66] M. A. Aia, *Hydrothermal studies of the system NiO-H<sub>2</sub>O*, Journal of the Electrochemical Society, 113 (10), p. 1045-1047, 1966.
- [Ake98] T. Åkerman, *The use of Oxygen isotopic labelling to understand oxidation mechanisms*, Oxidation of metals, 50 (3/4), p. 167-188, 1998.
- [Alv96] M. G. Alvarez, A. M. Olmedo, M. Villegas, *Corrosion behaviour of alloy 800 in high temperature aqueous solutions: long term autoclave studies*, Journal of Nuclear Materials, 229, p. 93-101, 1996.
- [Ams67] G. Amsel, D. Samuel, *Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions*, Analytical Chemistry, 39 (14), p. 1689-1698, 1967.
- [Ams78a] G. Amsel, J. P. Nadai, C. Ortega, S. Rigo, J. Siejka, *Precision absolute thin film standard reference targets for nuclear reaction microanalysis of oxygen isotopes – Part I: <sup>16</sup>O standards*, Nuclear instruments and methods, 149, p. 705-712, 1978.
- [Ams78b] G. Amsel, J. P. Nadai, C. Ortega, J. Siejka, *Precision absolute thin film standard reference targets for nuclear reaction microanalysis of oxygen isotopes – Part II: <sup>18</sup>O and <sup>17</sup>O standards*, Nuclear instruments and methods, 149, p. 713-720, 1978.
- [Ang93] T. M. Angelu, G. S. Was, *The effect of chromium, carbon, and titanium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature Water*, Journal of the Electrochemical Society, 140 (7), p. 1877-1883, 1993.
- [Ant96] L. Antoni, *Propriétés semi-conductrices de films passifs sur aciers inoxydables formés en milieu chloruré. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique, photoélectrochimie et microscopie photoélectrochimique*, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [Ant03] V. N. Antonov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko, *Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn-, Co-, or Ni-substituted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, Physical review B, 67 (2), p. 024417-1-024417-14, 2003.
- [Atk85] A. Atkinson, *Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature*, Reviews of modern physics, 57(2), p. 437-470, 1985.
- [Atk88] A. Atkinson, D. W. Smart, *Transport of nickel and oxygen during the oxidation of nickel and dilute nickel-chromium alloy*, Journal of the Electrochemical Society, 135 (11), p. 2886-2893, 1988.
- [Bai96] X. D. Bai, D. H. Zhu, B. X. Liu, *Anodic and air oxidation of niobium studied by ion beam analysis with implanted Xe marker*, Nuclear instruments and methods in physics research B, 114, p. 64-69, 1996.
- [Bas87] S. N. Basu, J. W. Halloran, *Tracer isotope distribution in growing oxide scales*, Oxidation of metals, 47 (3/4), p. 143-155, 1987.
- [Ber68] P. Berge, *Influence des traitements de surface sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables*, thèse, Faculté des sciences de l'Université de Paris, 1968.
- [Ber72] P. Berge, *Mécanisme de l'oxydation des aciers dans l'eau à haute température et de la formation des dépôts d'oxydes*, Chimie de l'eau et corrosion aqueuse dans les générateurs de vapeur (conventionnels et nucléaires), Ermenonville (France), 1972.
- [Ber05] P. Berger, G. Revel, *Microsonde nucléaire – Principe et appareillage*, Techniques de l'ingénieur, P2563 v2, 2005.
- [Ber06] N. Bertrand, *Prévision de la corrosion sèche des conteneurs de déchets radioactifs en condition d'entreposage : Etude des mécanismes d'oxydation du fer à basse température et simulation numérique de la croissance d'une couche d'oxyde*, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.

- [Bev96] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300 °C*, Corrosion science, 38 (12), p. 2121-2135, 1996.
- [Bev97a] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300 °C*, Corrosion science, 39 (5), p. 969-980, 1997.
- [Bev97b] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25-300 °C*, Corrosion science, 39 (1), p. 43-57, 1997.
- [Bev99] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel*, Corrosion, 55 (11), p. 1077-1087, 1999.
- [Bie04] M. C. Biesinger, C. Brown, J. R. Mycroft, R. D. Davidson, N.S. McIntyre, *X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds*, Surface and interface analysis, 36, p. 1550-1563, 2004.
- [Bri90] *Practical Surface Analysis, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron spectroscopy*, Ed. D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley & Sons, Chichester (Royaume Uni), 1990.
- [Bro84] A. Broniatowski, *Effets électriques des joints de grains dans les semiconducteurs polycristallins*, Ecole d'été du CNRS : Les joints de grains dans les matériaux, Carry-Le-Rouet (France), 1984.
- [But77] M. A. Butler, *Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO<sub>3</sub>*, Journal of Applied Physics, 48 (5), p. 1914-1920, 1977.
- [But78] M.A Butler, D. S. Ginley, *Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities*, Journal of the Electrochemical Society, 125 (2), p. 228-232, 1978.
- [Cab48] N. Cabrera, N. F. Mott, *Theory of the oxidation of metals*, Report on progress in physics, 12, p. 163-184, 1948.
- [Cal98] G. Calvarin-Amiri, *Correlations entre cinétique d'oxydation, microstructure et comportement mécanique. Application à du feuillard Ni-20Cr.*, thèse, Université Paris XI Orsay, 1998.
- [Cal99] G. Calvarin, A. M. Huntz, R. Molins, *TEM Investigation of metal-oxide interfaces in the Ni-20Cr system*, Materials Science Forum, 294-296, p. 235-238, 1999.
- [Cal00a] G. Calvarin-Amiri, R. Molins, A. M. Huntz, *Oxidation mechanism of Ni-20Cr foils and its relation to the oxide-scale microstructure*, Oxidation of metals, 53 (1/2), p. 25-48, 2000.
- [Cal00b] G. Calvarin-Amiri, R. Molins, A. M. Huntz, *Effect of the application of a mechanical load on the oxide-layer microstructure and on the oxidation mechanism of Ni-20Cr Foils*, Oxidation of metals, 54 (1/2), p. 399-426, 2000.
- [Cal00c] G. Calvarin, A. M. Huntz, R. Molins, *Oxidation mechanism of Ni-20Cr thin strips and effect of a mechanical loading*, Materials at high temperatures, 17 (2), p. 257-264, 2000.
- [Cal01a] G. Calvarin-Amiri, R. Molins, A. M. Huntz, *Effect of an applied stress on the growth kinetics of oxide scales formed on Ni-20Cr alloys*, Materials at high temperatures, 18 (2), p. 91-99, 2001.
- [Cal01b] G. Calvarin-Amiri, R. Molins, A. M. Huntz, *Coupling between oxidation and mechanical stresses: application to the oxidation of Ni-20Cr foils*, Materials Science Forum, 369-372, p. 467-474, 2001.
- [Car89] M. K. Carpenter, D. A. Corrigan, *Photoelectrochemistry of nickel hydroxide thin films*, Journal of the Electrochemical Society, 136 (4), p. 1022-1026, 1989.
- [Car00] D. Caron, *Influence de l'hydrogène sur la vitesse de propagation des fissures de corrosion sous contrainte dans l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression*, thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000.

- [Car02a] F. Carrette, *Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée*, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.
- [Car02b] F. Carrette, M. C. Lafont, G. Chatainier, L. Guinard, B. Pieraggi, *Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on alloy 690 exposed to pressurized water at 325°C*, Surface and interface analysis, 34, p. 135-138, 2002.
- [Car02c] F. Carrette, L. Guinard, B. Pieraggi, *Kinetics of corrosion products release from nickel-base alloys corroding in primary water conditions: A new modelling of release*, International conference on water chemistry in reactors systems, Avignon (France), 2002.
- [Car03] F. Carrette, M. C. Lafont, L. Legras, L. Guinard, B. Pieraggi, *Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on alloy 690 exposed to PWR environment*, Materials at high temperatures, 20 (4), p. 581-591, 2003.
- [Car04] F. Carrette, E. Riquelme, L. Guinard, J. Deshon, *Impact of boron content on corrosion product release rate in PWRs*, Water chemistry of nuclear reactor systems, San Francisco (USA), 2004.
- [Cas66] J. E. Castle, H. G. Masterson, *The role of diffusion in the oxidation of mild steel in high temperature aqueous solution*, Corrosion Science, 6, p. 93-104, 1966.
- [Cha81] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, *A point defect model for anodic passive films. I. Film growth kinetics*, Journal of electrochemical society, 128 (6), p. 1187-1194, 1981.
- [Che00] S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J. C. Colson, J. P. Larpin, *Mechanisms involved by reactive elements on stainless steels*, Ceramics, 61, p. 177-187, 2000.
- [Che03] S. Chevalier, G. Strehl, J. Favregeon, F. Desserrey, S. Weber, O. Heintz, G. Borchardt, J. P. Larpin, *Use of oxygen isotope to study the transport mechanism during high temperature oxide scale growth*, Materials at high temperatures, 20 (3), p. 253-259, 2003.
- [Che05] S. Chevalier, B. Lesage, C. Legros, G. Borchardt, G. Strehl, M. Kilo, *Oxygen diffusion in alumina. Application to synthetic and thermally grown  $Al_2O_3$* , Defect and diffusion forum, 237-240, p. 899-910, 2005.
- [Chi04] J. Chivot, *Thermodynamique des produits de corrosion*, Andra, Chatenay-Malabry (France), 2004.
- [Chu88] J. Y. Chung, K. J. Lee, *The solubility of magnetite and nickel ferrite in aqueous solutions*, JAIF International conference on water chemistry in nuclear power plants, Tokyo (Japon), 1988.
- [Chu90] J. Y. Chung, K. J. Lee, *The solubility of magnetite and nickel ferrite in high temperature aqueous solutions*, High temperature science, 30 (1), p. 51-67, 1990.
- [Cor59] H. Coriou, L. Grall, Y. Legall, S. Vettier, *SCC of Inconel in high temperature water*, 3<sup>ième</sup> colloque de métallurgie, Saclay (France), 1959.
- [Dag92] G. Dagan, W. M. Shen, M. Tomkiewicz, *Passivation of permalloy thin films. II. In situ characterization of the oxide layer by photoelectrochemical and impedance measurements*, Journal of the Electrochemical Society, 139 (7), p. 1855-1861, 1992.
- [Dag97] S. Daghigh, J. L. Lebrun, A. M. Huntz, *Stresses in  $Cr_2O_3$  scales developed on Ni-30Cr*, Materials Science Forum, 251-254, p. 381-388, 1997.
- [Dar81] M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, N.D. Nicolson, *Photoelectrochemistry of nickel(II) oxide*, Journal of the Chemical Society - Faraday Transaction II, 77, p. 643-661, 1981.
- [DCB98] M. Da Cunha Belo, M. Walls, N. E. Hakiki, J. Corset, E. Picquenard, G. Sagon, D. Noël, *Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment*, Corrosion Science, 40 (2/3), p. 447-463, 1998.

- [Dea65] B. E. Deal, A. S. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of silicon*, Journal of applied physics, 36 (12), p. 3770-3778, 1965.
- [Deb07] A. Debelle, M. F. Barthe, T. Sauvage, R. Belamhawal, A. Chelgoum, P. Desgardin, H. Labrim, *Helium behaviour and vacancy defect distribution in helium implanted tungsten*, Journal of nuclear materials, 362, p. 181-188, 2007.
- [Del69] B. Delmon, *Introduction à la Cinétique Hétérogène*, Technip, Paris (France), 1969.
- [Del96] A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K. Tekaia-Elhsissen, A. Audemer, M. Figlarz, *Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode*, Solid state ionics, 84, p. 239-248, 1996.
- [Del04] F. Delabrouille, *Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contraintes d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu*, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [DiQ94] F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, *Photoelectrochemical Study of Passive Films*, Modifications of Passive Films (EFC 12), Ed P. Marcus, B. Baroux, M. Keddam, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (Royaume Uni), 1994.
- [DiQ95] F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, *Photoelectrochemistry in corrosion studies: achievements and perspectives*, Materials Science Forum, 192-194 (2), p. 633-648, 1995.
- [Eva60] U. R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals*, Edward Arnold, Londres (Royaume Uni), 1960.
- [Eva68] U. R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals: first supplementary volume*, Edward Arnold, Londres (Royaume Uni), 1968.
- [Fav06] L. Favergeon, *Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides – Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté*, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2006.
- [Fer03] R. Fernández-Prini, J. L. Alvarez, A. H. Harvey, *Henry's Constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at high temperatures*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 32 (2), p. 903-916, 2003.
- [Fis51] J. C. Fisher, *Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion*, Journal of applied physics, 22 (1), p. 74-77, 1951.
- [Fly72] C. P. Flynn, *Point defects and diffusion*, Clarendon Press, Oxford (Royaume Uni), 1972.
- [Foc99] F. Foct, *Mécanismes de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 polycristallin et monocristallin en milieu primaire : rôle de l'hydrogène*, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1999.
- [For91] J. E. Forest, J. Robertson, *Corrosion of Cr steels in high temperature acid chloride solutions*, Corrosion Science, 32 (5/6), p. 541-561, 1991.
- [Gal01] A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet, *The kinetic behaviour of metals in water vapour at high temperatures: can general rules be proposed?*, Materials science forum, 369-372, p. 231-238, 2001.
- [Gal05] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.P. Petit, L. Antoni, *Mechanism of chromia scale failure during the course of 15-18Cr ferritic stainless steel oxidation in water vapor*, Materials at high temperature, 21 (4), p. 105-112, 2005.
- [Gal06] A. Galtayries, A. Machet, P. Jolivet, P. Scott, M. Foucault, P. Combrade, P. Marcus, *Kinetics of passivation of a nickel-base alloys (Alloy 600 and Alloy 690) in high temperature water*, Passivity-9, Paris (France), 2005.

- [Gam02] H. Gamjäger, H. Wallner, W. Preis, *Solid-solute phase equilibria in aqueous solutions XVII [1]. Solubility and thermodynamic data of nickel(II) hydroxide*, Monatshefte für Chemie, 133, p. 225-229, 2002.
- [Gär59] W. W. Gärtner, *Depletion layer photoeffects in semiconductor*, Physical Review, 116 (1), p. 84-87, 1959.
- [Gar98] S. Gardey, *Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690 et 800 en milieu primaire, Contribution à la compréhension des mécanismes*, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1998.
- [Gar01] R. Garrec, *Caractérisation photoélectrochimique de nanoparticules de dioxyde de titane déposées sur verre - application aux vitrages auto-nettoyants*, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [Ger85] H. Gerischer, *Semiconductor electrodes and their interaction with light*, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, 146, p. 39-106, 1985.
- [Gig69a] C. S. Giggins, F. S. Pettit, *Oxidation of Ni-Cr alloys between 800° and 1200°C*, Transactions of the metallurgical society of AIME, 245 (12), p. 2495-2507, 1969.
- [Gig69b] C. S. Giggins, F. S. Pettit, *The effect of alloy grain-size and surface deformation on the selective oxidation of chromium in Ni-Cr alloys at temperature of 900° and 1100°C*, Transactions of the metallurgical society of AIME, 245 (12), p. 2509-2514, 1969.
- [Gin77] D. S. Ginley, M. A. Butler, *The photoelectrolysis of water using iron titanate anodes*, Journal of Applied Physics, 48 (5), p. 2019-2021, 1977.
- [Gra89] M. J. Graham, J. I. Eldridge, D. F. Mitchell, R. J. Hussey, *Anion transport in growing Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales*, Materials Science Forum, 43, p. 207-242, 1989.
- [Gra99] A. Grandjean, Y. Serruys, *Metal and oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature*, Journal of nuclear Materials, 273, p. 111-115, 1999.
- [Gri56] T. B. Grimley, B. M. W. Trappnell, *The gaz/oxide interface and the oxidation of metals*, Proceedings of the royal society of London series A - mathematical and physical sciences, 234, p. 405-418, 1956.
- [Gro95] I. Grohmann, E. Kemnitz, A. Lippitz, W. E. S. Unger, *Curve fitting of Cr 2p photoelectron spectra of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrF<sub>3</sub>*, Surface and interface analysis, 23 (13), p. 887-891, 1995.
- [Gro04] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds*, Surface and interface analysis, 36, p. 1564-1574, 2004.
- [Gro06] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. St. C. Smart, N. S. McIntyre, *New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides*, Surface science, 600, p. 1771-1779, 2006.
- [Gui84] M. Guillopé, *Joints de grains et défauts ponctuels*, Ecole d'été du CNRS : Les joints de grains dans les matériaux, Carry-Le-Rouet (France), 1984.
- [Gui97] L. Guinard, O. Kerrec, D. Noel, S. Gardey, F. Coulet, *Influence of initial surface condition on the release of nickel alloys in the primary circuit of PWRs*, Nuclear Energy, 36 (1), p. 19-27, 1997.
- [Gui98] L. Guinard, O. Kerrec, S. Gardey, D. Noel, *Investigations for reducing the release of steam generator materials: experiments and modelling*, JAIF (Japan Atomic Industrial Forum) international conference on water chemistry in nuclear power plants, Niigata (Japan), 1998.
- [Gui01] L. Guinard, *Description paramétrique du relâchement des produits de corrosion en milieu primaire des REP: MOOREA*, rapport EDF HT-44/01/022/A, 2001.
- [Gup74] R. P. Gupta, S. K. Sen, *Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels*, Physical review B, 10 (1), p. 71-77, 1974.

- [Gup75] R. P. Gupta, S. K. Sen, *Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. II*, Physical review B, 12 (1), p. 15-19, 1974.
- [Gur04] A. Gurbich, S. Molodtsov, *Application of IBA techniques to silicon profiling in protective oxide films on a steel surface*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 226 (4), p. 637-643, 2004.
- [Hak98] N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, *semiconducting properties of passive films formed on stainless steels*, Journal of the Electrochemical Society, 145 (11), p. 3821-3829, 1998.
- [Hal91] G. P. Halada, C. R. Clayton, *Photoreduction of hexavalent chromium during X-ray photoelectron spectroscopy analysis of electrochemical and thermal films*, Journal of the Electrochemical Society, 138 (10), p. 2921-2927, 1991.
- [Han96] Y. Hanzawa, D. Hiroishi, C. Matsuura, K. Ishigure, *Solubility of nickel ferrite in high-temperature pure or oxygenated water*, Nuclear science and engineering, 124, p. 211-218, 1996.
- [Har57] E. W. Hart, *On the role of dislocations in bulk diffusion*, Acta metallurgica, 5, p. 597, 1957.
- [Har61] L. G. Harrison, *Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides*, Transactions of the Faraday society, 57 (8), p. 1191-1199, 1961.
- [Har65] P. L. Harrison, *Oxidation by transport through blocking pores*, Journal of the Electrochemical Society, 112 (2), p. 235-237, 1965.
- [Hem94] Y. Hemmi, N. Ichikawa, N. Saito, T. Masuda, *Electrochemical considerations regarding general corrosion of materials in a BWR primary circuit*, Journal of nuclear science and technology, 31 (11), p. 1202-1213, 1994.
- [Hen00] S. Henry, J. Mougín, Y. Wouters, J. P. Petit, A. Galerie, *Characterisation of chromia scale grown on pure chromium in different oxidizing atmosphere*, Materials at high temperature, 17 (2), p. 231-235, 2000.
- [Hoc85] W. H. Hocking, F. W. Stanchell, E. McAlpine, D. H. Lister, *Mechanisms of corrosion of stellite-6 in lithiated high temperature water*, Corrosion Science, 25 (7), p. 531-557, 1985.
- [Hun94] A. M. Huntz, S. C. Tsai, *Diffusion in oxide scales: application to  $Cr_2O_3$  scales*, Journal of materials science letters, 13, p. 821-825, 1994.
- [Hun97] A. M. Huntz, S. C. Tsai, J. Balmain, K. Messaoudi, B. Lesage, C. Dolin, *Atomic transport in  $Cr_2O_3$  and  $Al_2O_3$  scales: growth mechanism and effect of yttrium*, Materials science Forum, 251-254, p. 313-324, 1997.
- [Hun03] *Oxydation des matériaux métalliques : comportement à haute température*, Ed. Anne-Marie Huntz-Aubriot et Bernard Pieraggi, Lavoisier, Paris (France), 2003.
- [Hut96] R. S. Hutton, S. N. Port, D. J. Schriffin, D. E. Williams, *Photoelectrochemical imaging of the etching and passivation of silicon in aqueous KOH*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 418 (1-2), p. 153-158, 1996.
- [Jen02] H.-T. Jeng, G. Y. Guo, *First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite  $Fe_3O_4$* , Physical review B, 65 (9), p. 094429-1-094429-9, 2002.
- [Jen04] H.-T. Jeng, G. Y. Guo, D. J. Huang, *Charge-Orbital Ordering and Verwey Transition in Magnetite*, Physical review letters, 93 (15), p. 156403-1-156403-4, 2004.
- [Jia03] W. Jiang, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, W.J. Weber, *Oxygen analysis using energetic ion beams*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 207 (4), p. 453-461, 2003.
- [Kim95] Y. J. Kim, *Characterization of the oxide film formed on type 316 stainless steel in 288 °C water in cyclic normal and hydrogen water chemistries*, Corrosion, 51 (11), p. 849-860, 1995.
- [Kit67] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Ed. J. Wiley, New York (USA), 1967.



- [Kof87] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science, Londres (Royaume Uni), 1987.
- [Kna91] *Thermochemical properties of Inorganic substances*, Ed. O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Springer-Verlag, Berlin (Allemagne), 1991.
- [Krö64] F. A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North Holland publishing Company, Amsterdam (Pays Bas), 1964.
- [Krö74] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid state physics*, Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (USA), 1974.
- [Kub93] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer, *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford (Royaume Uni), 1993.
- [Lab06] H. Labrim, M. F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, C. Corbel, J. P. Piron, *Vacancy defects induced in sintered polished  $UO_2$  disks by helium implantation*, Applied surface science, 252, p. 3256-3261, 2006.
- [Lan84] M. Lannoo, *Structure électronique des joints de grains*, Ecole d'été du CNRS : Les joints de grains dans les matériaux, Carry-Le-Rouet (France), 1984.
- [Lar90] G. Larramona, C. Gutierrez, *The nickel electrode – a potential-modulated reflectance study*, Journal of the Electrochemical Society, 137 (2), p. 428-435, 1990.
- [LeC63] A. D. Le Claire, *The analysis of grain boundary diffusion measurements*, British journal of applied physics, 14 (6), p. 351-356, 1963.
- [LeC89] M. Le Calvar, *Contribution de la spectrométrie photoélectronique (XPS) et de spectroscopies optiques ( $50000-400\text{ cm}^{-1}$ ) à l'étude de l'oxydation du nickel, du chrome et d'un alliage nickel-chrome*, thèse, Faculté des sciences de l'Université de Rouen, 1989.
- [Len86] M. Lenglet, A. d'Huysser, J. Arsène, J. P. Bonnelle, C. K. Jørgensen, *XANES, X-ray photo-electron and optical spectra of divalent nickel at the crystallographic transition in  $NiCr_2O_4$  and the  $Ni_{1-x}Cu_xCr_2O_4$  system: correlation with the Jahn-Teller effect*, Journal of Physics C – Solid State Physics, 19 (17), p. L363-L368, 1986.
- [Lev60] H. S. Levine, C. J. MacCallum, *Grain boundary and lattice diffusion in polycrystalline bodies*, Journal of applied physics, 31 (3), p. 595-599, 1960.
- [Lis87] D. H. Lister, R. D. Davidson, E. McAlpine, *The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water*, Corrosion Science, 27 (2), p. 113-140, 1987.
- [Lob92] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke, *Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys*, Oxidation of metals, 37, p. 81-93, 1992.
- [Mac82] J. F. Maccann, D. Haneman, *Recombination effects on current-voltage characteristics of illuminated surface barriers cells*, Journal of the Electrochemical Society, 129 (5), p. 1134-1145, 1982.
- [Mac90] D. D. Macdonald, M. Uriquidi-Macdonald, *Theory of steady-state passive film*, Journal of electrochemical society, 137 (8), p. 2395-2403, 1990.
- [Mac92] D. D. Macdonald, S. R. Biaggio, H. Song, *Steady-state passive films: interfacial kinetic effects and diagnostic criteria*, Journal of the Electrochemical Society, 139 (1), p. 170-177, 1992.
- [Mac01] A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, A. Gelpi, C. Brun, P. Combrade, *Etude par Spectroscopie XPS des couches d'oxydes formées dans l'eau à haute température sur des alliages de nickel*, Journal de physique IV, 11, p. Pr1-79-Pr1-88, 2001.
- [Mac02] A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, P. Combrade, P. Jolivet, P. Scott, *XPS study of oxides formed on nickel-base alloys in high-temperature and high-pressure water*, Surface and interface analysis, 34, p. 197-200, 2002.

- [Mac04a] A. Machet, *Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température*, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2004.
- [Mac04b] A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, P. Marcus, *Kinetics of passivation of a nickel-base alloy in high temperature water*, EUROCORR 2004, Nice (France), 2004.
- [Mac04c] A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, P. Marcus, *XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy*, Electrochimica Acta, 49 (22-23), p. 3957-3964, 2004.
- [Mac07] A. Machet, A. Galtayries, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, P. Marcus, *Kinetics of passivation of a nickel-base alloy in high temperature water*, Corrosion issues in light water reactors: Stress corrosion cracking (EFC 51), Ed. D. Féron and J.-M. Olive, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (Royaume Uni), 2007.
- [Mad83] M.J. Madou and M.C.H. McKubre, *Impedance measurements and photoeffects on Ni electrodes*, Journal of the Electrochemical Society, 130 (5), p. 1056-1061, 1990.
- [Man87] *Corrosion mechanisms*, Ed. F. B. Mansfeld, Marcel Dekker, New York (USA), 1987.
- [Man96a] A. N. Mansour, *Characterization of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS*, Surface science spectra, 3 (3), p. 239-246, 1996.
- [Man96b] A. N. Mansour, C. A. Melendres, *Characterization of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS*, Surface science spectra, 3 (3), p. 255-262, 1996.
- [Man96c] A. N. Mansour, C. A. Melendres, *Characterization of slightly hydrated Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS*, Surface science spectra, 3 (3), p. 247-254, 1996.
- [Mar84] Y. Marfaing, *Aspects théoriques sur les jonctions solides dans les semiconducteurs*, Ecole d'hiver du CNRS : L'interface semiconducteur/electrolyte, Aussois (France), 1984.
- [Mar04] L. Marchetti, *Imagerie de couches thermiques d'oxyde par microphotoélectrochimie*, rapport de DEA, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004.
- [McI75] N. S. McIntyre, M. G. Cook, *X-ray Photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel and copper*, Analytical chemistry, 49 (11), p. 1521-1529, 1977.
- [McI77] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, *X-ray Photoelectron spectroscopic studies of iron oxides*, Analytical chemistry, 47 (13), p. 2208-2213, 1975.
- [McI78] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, D. Oven, *XPS study of the initial growth of oxide films on Inconel 600 alloy*, Applications of surface science, 2 (1), p. 55-73, 1978.
- [McI79] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, D. Oven, *X-Ray Photoelectron studies of the aqueous oxidation of Inconel-600 alloy*, Journal of the Electrochemical Society, 126 (5), p. 750-760, 1979.
- [McI90] N. S. McIntyre, T. C. Chan, C. Chen, *Characterization of oxide structures formed on nickel-chromium alloy during low pressure oxidation at 500-600°C*, Oxidation of metals, 33 (5/6), p. 457-479, 1990.
- [McI95] N. S. McIntyre, R. D. Davidson, T. L. Walzak, A. M. Brennenstuhl, F. Gonzalez, S. Corazza, *The corrosion of steam generator surfaces under typical secondary coolant conditions: effects of pH excursions on the alloy surface composition*, Corrosion Science, 37 (7), p. 1059-1083, 1995.
- [McM92a] C. S. McMillan, W.H. Smyrl, *Surface sensitive photoelectrochemical imaging of the derivatized surface of titanium dioxide on titanium*, Journal of the Electrochemical Society, 139(1), p. L5-L6, 1992.

- [McM92b] C. S. McMillan, J. P. H. Sukanto, W.H. Smyrl, *Surface-controlled photoelectrochemical microscopy of thin metal oxide films*, Faraday Discussions, 94, p. 63-75, 1992.
- [MiD98] T. Minh Duc, *Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation*, Techniques de l'ingénieur, P2625, 1998.
- [Mig98] P. Miguet, *Contribution à l'étude cinétique de corrosion généralisée de l'alliage 600 en milieu primaire : étude microstructurale de l'influence de l'écroutissage, de la taille de grains et de l'électropolissage sur la nature et les propriétés du film d'oxyde*, rapport EDF HT-41/98/038/A, 1998.
- [Mis93a] Y. M. Mishin, G. Borchardt, *Theory of oxygen tracer diffusion along grain boundaries and in the bulk in two-stage oxidation experiments. Part I : formulation of the model and analysis of the type A and C regimes*, Journal de physique III, 3 (4), p. 863-881, 1993.
- [Mis93b] Y. M. Mishin, G. Borchardt, *Theory of oxygen tracer diffusion along grain boundaries and in the bulk in two-stage oxidation experiments. Part II : analysis of the type B regime*, Journal de physique III, 3 (5), p. 945-960, 1993.
- [Mis97] Y. M. Mishin, C. Herzig, J. Bernardini, W. Gust, *Grain boundary diffusion : fundamentals to recent developments*, International materials reviews, 42 (4), p. 155-178, 1997.
- [Mol04] E. Moleiro, F. Carrette, J. M. Boursier, L. Legras, L. Guinard, *Electropolishing steam generator tubing: A promising way to reduce dose rates and mitigate AOA*, Water chemistry of nuclear reactor systems, San Francisco (USA), 2004.
- [Mor80] S. R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Ed. Plum Press, New York (USA), 1980.
- [Mot40] N. F. Mott, *A theory of the formation of protective oxide films on metals, II*, Transaction of the Faraday society, 36, p. 472-483, 1940.
- [Nis88] Y. Nishino, T. Sawa, *In-situ measurement of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  formation from iron hydroxides and oxides*, JAIF International conference on water chemistry in nuclear power plants – operational experience and new technologies for management, Tokyo (Japon), 1988.
- [Pan02] J. Panter, *Etude de la corrosion sous contrainte des alliages 690 et 600 en milieu primaire des REP. Influence des procédés de fabrication des tubes de générateur de vapeur sur la phase d'amorçage*, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.
- [Per02] S. Perrin, *Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octaoxyde de triuranium par l'hydrogène*, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2002.
- [Phi90] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, les éditions de physique, Les Ulis (France), 1990.
- [Pia04] S. Piazza, M. Sperandeo, C. Sunseri, F. Di Quarto, *Photoelectrochemical investigation of passive layers formed on Fe in different electrolytic solutions*, Corrosion science, 46, p. 831-851, 2004.
- [Pic83] M. E. Pick, *The nature of PWR stainless steel and inconel oxides in relation to decontamination in permanganate based (NP and AP) processes*, III<sup>th</sup> international conference on water chemistry of nuclear reactor systems, Bornemouth (Royaume Uni), 1983.
- [Pij05] M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle, *Experimental test to validate the rate equation " $d\alpha/dt = kf(\alpha)$ " used in the kinetic analysis of solid state reactions*, Thermochemica acta, 439, p. 86-93, 2005.
- [Ply98] N. V. Plyasunova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of  $\text{Ni}^{2+}$  at 298.15 K*, Hydrometallurgy, 48, p. 43-63, 1998.

- [Pot61] E. C. Potter, G. M. W. Mann, *Oxidation of mild steel in high-temperature aqueous systems*, 1<sup>st</sup> International congress of metallic corrosion, Londres (Royaume Uni), 1961.
- [Pou63] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris (France), 1963.
- [Pra96] A. R. Pratt, N. S. McIntyre, *Comment on "curve fitting of Cr 2p photoelectron spectra of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CrF<sub>3</sub>"*, Surface and interface analysis, 24, p. 529-530, 1996.
- [Pru77] D. D. Pruthi, M. S. Anand, R. P. Agarwala, *Diffusion of chromium in Inconel-600*, Journal of nuclear materials, 64, p. 206-210, 1977.
- [Rap84] R. A. Rapp, *The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusing scale*, Metallurgical transactions A, 15A, p. 765-782, 1984.
- [Raq02] O. Raquet, C. Dufour, G. Watilliaux, D. Besnard, *Résistance à la CSC en milieu primaire REP de matériaux tubulaires en alliage 690 soumis à une déformation globale constante*, rapport CEA RT-SCCME 618A, 2002.
- [Rei78] H. Reiss, *Photocharacteristics for electrolyte-semiconductor junctions*, Journal of the Electrochemical Society, 125 (6), p. 937-949, 1978.
- [Rhe65] G. E. Rhead, *Surface diffusion and growth of oxide particles on metal surfaces*, Transaction on the Faraday society, 61, p. 797, 1965.
- [Rob89] J. Robertson, *The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel*, Corrosion science, 29 (11/12), p. 1275-1291, 1989.
- [Rob91] J. Robertson, *The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels*, Corrosion science, 32 (4), p. 443-465, 1991.
- [Sab92a] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, J. Philibert, B. Lesage, *Relation between the oxidation growth rate of chromia scales and self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of material science, 27, p. 4782-4790, 1992.
- [Sab92b] A. C. S. Sabioni, B. Lesage, A. M. Huntz, *Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I. Chromium diffusion in single crystals*, Philosophical magazine, 66 (3), p. 333-350, 1992.
- [Sab92c] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, *Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Oxygen diffusion in single crystals*, Philosophical magazine, 66 (3), p. 361-374, 1992.
- [Sab92d] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, *Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals*, Philosophical magazine, 66 (3), p. 333-350, 1992.
- [Sab05] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, F. Silva, F. Jomard, *Diffusion of iron in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : polycrystals and thin films*, Material science and engineering A, 392, p. 254-261, 2005.
- [San77] Y. L. Sandler, R. H. Kunig, *The solubility of nonstoichiometric nickel ferrite in high-temperature aqueous solution*, Nuclear science and engineering, 64, p. 866-874, 1977.
- [San79] Y. L. Sandler, *Structure of PWR primary corrosion products*, Corrosion, 35 (5), p. 205-208, 1979.
- [Sar73] P. Sarrazin, J. Besson, *Compatibilité des approximations de Wagner avec les équations de la cinétique hétérogène en régime de diffusion*, Journal de chimie physique 1, 70, p.27-32, 1973.
- [Sar00] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique*, EDP Sciences, Les Ulis (France), 2000.
- [Sea04] M. P. Seah, S. J. Spencer, F. Bensebaa, I. Vickridge, H. Danzebrink, M. Kumrey, T. Gross, W. Oesterle, E. Wendler, B. Rheinländer, Y. Azuma, I. Kojima, N. Suzuki, M. Suzuki, S. Tanuma, D. W. Moon, H. J. Lee, H. Mo Cho, H. Y. Chen, A. T. S. Wee, T. Osipowicz, J. S. Pan, W. A. Jordaan, R. Hauert, U. Klotz, C. Van der Marel, M. Verheijen, Y. Tamminga, C. Jeynes, P. Bailey, S. Biswas, U. Falke, N. V. Nguyen, D. Chandler-

Horowitz, J. R. Ehrstein, D. Muller, J. A. Dura, *Critical review of the current status of thickness measurements for ultrathin SiO<sub>2</sub> on Si part V : Results of a CCQM pilot study*, Surface and interface analysis, 36, p. 1269-1303, 2004.

[Sen07] M. Sennour, L. Marchetti, S. Perrin, R. Molins, M. Pijolat, O. Raquet, *Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission de la nature et de la structure de la couche d'oxydes formée à la surface des alliages bases nickel en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression*, 38èmes Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène, Grenoble (France), 2007.

[Sho88] E. L. Shock, H. C. Helgeson, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, p. 2009-2036, 1988.

[Sho89] E. L. Shock, H. C. Helgeson, D. A. Sverjensky, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, p. 2157-2183, 1989.

[Ske87] M. Skeldon, J. M. Calvert, D. G. Lees, *An investigation of the growth-mechanism of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on pure chromium in 1 atm oxygen at 950°C*, Oxidation of Metals, 28 (1/2), p. 108-125, 1987.

[Slo99] J. Sloczynski, J. Ziolkowski, B. Grzybowska, R. Grabowski, D. Jachewicz, K. Weislo, L. Gengembre, *Oxidative dehydrogenation of propane on Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels*, Journal of Catalysis, 187, p. 410-418, 1999.

[Sou97] M. Soustelle, M. Pijolat, *Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions*, Solid state ionics, Diffusion and reactions, 95 (1-2), p. 33-40, 1997.

[Sou98] C. Soustelle, P. Combrade, M. Foucault, A. Gelpi, T. Magnin, *A parametric study of PWSCC of alloy 600*, Eurocorr 98: Solutions to corrosion problems, Utrecht (Pays Bas), 1998.

[Sou99] C. Soustelle, M. Foucault, P. Combrade, K. Wolski, T. Magnin, *PWSCC of alloy 600: a parametric study of surface film effects*, Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Newport Beach (USA), 1999.

[Sou06] M. Soustelle, *Cinétique hétérogène*, Hermès-Lavoisier, Paris (France), 2006.

[Sol96] Y. Solomon, R.A. Shaw, J. Roesmer, C.A. Bergmann, *Crud effect and PWR reactor coolant chemistry: state of art*, VII<sup>th</sup> international conference on water chemistry of nuclear reactor systems, Bornemouth (Royaume Uni), 1996.

[Ste98] B. Stellwag, *The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water*, Corrosion Science, 40 (2/3), p. 337-370, 1998.

[Sun90] C. Sunseri, S. Piazza, F. Di Quarto, *Photocurrent spectroscopic investigations on passive films on chromium*, Journal of the Electrochemical Society, 137 (8), p. 2411-2416, 1990.

[Swa78] T. W. Swaddle, T.C.T. Wong, *Hydrothermal reaction kinetics: the decomposition of nickel(II) hydroxide*, Canadian Journal of chemistry, 56 (3), p.363-369, 1978.

[Szk90] Z. Szklarska-Smialowska, W.-K. Lai, Z. Xia, *Oxide films formed on alloy 600 in lithiated water at 25°C to 350°C*, Corrosion, 46 (10), p. 853-860, 1990.

[Tan88] J. C. Tanger IV, H. C. Helgeson, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes*, American journal of science, 288, p. 19-98, 1988.

[Tap86] R. L. Tapping, R. D. Davidson, E. McAlpine, D. H. Lister, *The composition and morphology of oxide films formed on type 304 stainless steel in lithiated high temperature water*, Corrosion science, 26 (8), p. 563-576, 1986.

- [Tre80] P. R. Tremaine, J. C. Leblanc, *The solubility of nickel oxide and hydrolysis of  $Ni^{2+}$  in water to 573 K*, Journal of Chemical Thermodynamics, 12 (6), p. 521-538, 1980.
- [Tro02] P. Trocellier, P. Trouslard, *Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie*, Techniques de l'ingénieur, P2560, 2002.
- [Tsa95a] S. C. Tsai, A. M. Huntz, C. Dolin, *Diffusion of  $^{18}O$  in massive  $Cr_2O_3$  and in  $Cr_2O_3$  scales at 900 °C and its relation to the oxidation kinetics of chromia forming alloys*, Oxidation of Metals, 43 (5/6), p. 581-596, 1995.
- [Tsa95b] S. C. Tsai, A. M. Huntz, C. Dolin, C. Monty, *Diffusion of  $^{18}O$  in  $Cr_2O_3$ : bulk and scales and relation with oxidation kinetics*, Radiation effects and defects in solids, 137, p. 285-290, 1995.
- [Tsa96] S. C. Tsai, A. M. Huntz, C. Dolin, *Growth mechanism of  $Cr_2O_3$  scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium*, Materials science and engineering, A212, p. 6-13, 1996.
- [Tup02] M. Tupin, *Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : zircaloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitant*, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2002.
- [Tyl60] R. F. Tylecote, T. E. Mitchell, *Marker movements in the oxidation of iron and some other metals*, Journal of the iron and steel institute, 194-196 (12), p. 445-453, 1960.
- [Wag33] C. Wagner, *Beitrag zur theory des anlaufvorgangs*, Zeitschrift fur physikalische chemie. Abteilung B, 21, p. 25, 1933.
- [Wag00] W. Wagner, J. R. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H. J. Kretzschmar, A. Kruse, R. Mareš, K. Oguchi, H. Sato, J. Stöcker, O. Sifner, Y. Takaishi, I. Tanishita, J. Trubenbach, T. Willkommen, *The IAPWS Industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam*, Journal of engineering for gas turbines and power, 122 (1), p. 150-182, 2000.
- [Whi54] R. T. P Whipple, *Concentration contours in grain boundary diffusion*, Philosophical magazine, 45, p. 1225-1236, 1954.
- [Whi68] J. L. Whitton, *The measurement of ionic mobilities in the anodic oxides of tantalum and zirconium by a precision sectioning technique*, Journal of the Electrochemical Society, 115 (1), p. 58-61, 1968.
- [Woo87] G. C. Wood, F. H. Stott, *Oxidation of alloys*, Materials science and technology, 3, p. 519-530, 1987.
- [Wou96] Y. Wouters, *Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau, cas du nickel et du titane*, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [Wou04a] Y. Wouters, L. Marchetti, A. Galerie, P. Bouvier, J.-P. Petit, *Photoelectrochemical imaging of thermally grown oxide scales*, EUROCORR 2004, Nice (France), 2004.
- [Wou04b] Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, J.P. Petit, *Oxygen and water vapor oxidation of 15Cr ferritic stainless steels with different silicon contents*, Materials science forum, 461-464, p. 839-848, 2004.
- [Wou07] Y. Wouters, L. Marchetti, A. Galerie, P. Bouvier, J.-P. Petit, *Analysing thermal oxidation using Micro Photo Electrochemistry (MPEC)*, Local probe techniques for corrosion research (EFC 45), Ed. R. Oltra, V. Maurice, R. Akid and P. Marcus, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (Royaume Uni), 2007.
- [Wru93] D. A. Wruick, M. Rubin, *Structure and electronic properties of electrochromic NiO films*, Journal of the Electrochemical Society, 140 (4), p. 1097-1104, 1993.
- [Xu05] Z. Xu, Y. Shaolin, B. Barbiellini, V. Harris, C. Vittoria, *A Calculation of exchange interactions and electronic structure of nickel ferrite*, INTERMAG Asia 2005: Digest of the IEEE International Magnetic Conference, Nagoya (Japon), 2005.

[You86] E. W. A. Young, H. E. Bishop, J. H. W. de Wit, *On the use of markers and tracers to establish the growth mechanism of alumina scales during high temperature oxidation*, Surface and interface analysis, 9, p. 163-168, 1986.

[You98] D. You, *Bilan des mesures de solubilité des ferrites mixtes*, rapport CEA RT-SCECF 468, 1998.

[You03] D. You, *Modélisation du comportement des alliages 600, 690 et 800 dans les conditions nominales de fonctionnement des réacteurs à eau pressurisée*, rapport CEA RT-SECR-03-034, 2003.

[You04] D. You, *Présentation du module de chimie pour pactole : PHREEQC-CEA*, rapport CEA NT-SECR-04-042, 2004.

[Zie89] S. E. Ziemniak, M. E. Jones, K. E. S. Combs, *Solubility and phase behavior of nickel oxide in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures*, Journal of solution chemistry, 18 (12), p. 1133-1152.

*Annexe 1 : Revue bibliographique complémentaire  
au chapitre 1*



## 1. Nature de la couche d'oxyde formée sur les alliages à base nickel

Matériaux	Conditions d'exposition	Techniques de caractérisations	Nature de la couche d'oxyde et observations complémentaires éventuelles	Références
Alliage 600	milieu statique et dynamique <sup>1</sup> pH <sub>25°C</sub> de 7 à 14 ([LiOH] : 0 à 1 mol.L <sup>-1</sup> ) [O <sub>2</sub> ] de < 0,005 à 20 ppm, P(H <sub>2</sub> ) de 1 bar à 0 température : 285 °C durée : 1 à 168 heures	XPS	couche externe : hydroxyde ou oxyhydroxyde et spinelle de Fe et Ni, proportion de spinelle augmente avec [O <sub>2</sub> ] couche interne : riche en Cr, composition proche de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[McI79]
Alliage 600	milieu statique pH <sub>25°C</sub> = 8,05 [LiOH] = 0,001 mol.L <sup>-1</sup> , [H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ] = 0,01 mol.L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> ] = 1,58 ppm température : 25 °C à 350 °C, durée : 10 heures	AES	couche externe : hydroxyde ou oxyhydroxyde de Fe, Ni et Cr couche interne : oxyde, enrichi en Fe et Cr	[Szk90]
Alliages 600 et 690	milieu statique pH <sub>360°C</sub> = 6, P(H <sub>2</sub> ) = 1 bar, [O <sub>2</sub> ] < 10 ppb température : 360 °C durée : 100 heures	XPS, STEM	couche externe : hydroxyde de Ni sous la forme de plaquettes, présence de Fe oxydé et de NiO couche interne : Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Ang93]
Alliages 600 et 690	milieu statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li P(H <sub>2</sub> ) = 0,3 bar température : 360 °C durée : de 14 à 280 heures	XPS	couche externe de contamination : hydroxydes de Ni, de Cr, de Zn et Fe oxydé, présence de C couche de transition : Cr, Ni et Fe oxydés couche interne : oxyde de Cr, Fe et Ni oxydés en faible quantité <i>Rapport Cr/Ni ≈ 2 dans l'oxyde</i>	[Mac01]

Tableau A.1.1 : Nature des oxydes formés sur les alliages à base nickel immergés en milieu aqueux à haute température, à partir de résultats obtenus principalement par des techniques spectroscopiques, d'après différentes données publiées.

<sup>1</sup> Les appellations statique ou dynamique, inusitées dans l'étude des phénomènes de corrosion en milieu aqueux à haute température, réfèrent respectivement à des essais réalisés en autoclave ou en boucle à recirculation.

Matériaux	Conditions d'exposition	Techniques de caractérisations	Nature de la couche d'oxyde et observations complémentaires éventuelles	Références
Alliages 600 et 690	milieu statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li $[H_2] = 35 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} (\text{TPN})^2$ $[O_2] < 30 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ température : 325 °C durée : de 20 à 400 heures	XPS, MEB	couche externe : cristallites octaédrique riche en Fe et Ni, présence d'hydroxydes attribués à la contamination couche interne : riche en Cr, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ et/ou $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ <i>Rapport Cr/Ni <math>\approx 2</math> dans la couche interne</i>	[Mac02]
Alliages 600 et 690	milieux dynamique et statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li $P(\text{H}_2) = 0,3 \text{ bar}$ $[O_2] < 30 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ $\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 7,1$ température : 325 °C durée : de 0,3 à 10,6 minutes (milieu dynamique) durée : de 20 à 400 heures (milieu statique)	XPS, STM, MEB, EDS	<i>durées d'expositions de 0,3 à 10,6 minutes :</i> couche externe : $\text{Ni}(\text{OH})_2$ couche interne : continue, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <i>présence de Fe oxydé dans l'oxyde, appauvrissement en Cr dans l'alliage sous-jacent</i> <i>durées d'expositions de 20 à 400 heures :</i> couche externe : cristallites éparses d'oxyde riche en Fe (taille de 200 à 500 nm) et petits cristallites (10 à 30 nm) d'hydroxyde de Ni couche interne : continue, $\text{Cr}_2\text{O}_3$	[Mac04a] [Mac04b] [Mac04c]

Tableau A.1.1, suite et fin : Nature des oxydes formés sur les alliages à base nickel immergés en milieu aqueux à haute température, à partir de résultats obtenus principalement par des techniques spectroscopiques, d'après différentes données publiées.

<sup>2</sup> Plusieurs unités peuvent être utilisées pour décrire la quantité d'hydrogène dissoute dans un milieu liquide. Les valeurs reportées ici sont exprimées dans l'unité d'origine utilisée par l'auteur des travaux présentés. Ces valeurs peuvent être comparée à partir de la relation de conversion :  $[H_2] (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} (\text{TPN})) = P(\text{H}_2) \cdot R \cdot T_0 / [P_0 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \cdot K_H]$ , où  $[H_2]$  est la teneur en hydrogène dissous, R est la constante des gaz parfait,  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ,  $P_0$  est la pression standard,  $M(\text{H}_2\text{O})$  est la masse molaire de l'eau et  $K_H$  est la constante de Henry, toutes ces grandeurs étant exprimées en unité SI.

Matériaux	Conditions d'exposition	Techniques de caractérisations	Nature de la couche d'oxyde et observations complémentaires éventuelles	Références
Alliages 600 et 690	milieu dynamique saturé en cations métalliques pH <sub>25°C</sub> de 6,5 à 6,8 1000 ppm de B et 2,2 ppm de Li [O <sub>2</sub> ] < 1 ppb [H <sub>2</sub> ] de 25 à 30 cm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> (TPN) température : 325 °C et 350 °C durée : de 24 à 2000 heures	MEB, EDS, XPS, SDL, MET	<i>durées d'expositions ≤ 48 heures :</i> couche d'oxyde interne et externe non différenciées, présence d'hydroxyde de Ni, de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et de Fe oxydé <i>durées d'expositions &gt; 48 heures :</i> couche externe : cristallites éparses de Ni <sub>x</sub> Fe <sub>(3-x)</sub> O <sub>4</sub> , apparition de bâtonnets au détriment des cristallites quand la température augmente couche interne : continue et enrichie en Cr	[Gar98] [Gui97] [Gui98] [Mig98]
Alliages 600 et 690	milieu statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li P(H <sub>2</sub> ) : < 1, 30 et 2000 kPa température : 360 °C durée : 300 heures	MEB-FEG, STEM-EDS, SDL, GIXRD	couche externe : cristallites de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> couche interne : enrichie Cr, mélange de spinelles de type FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , <i>présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (couche interne) ou NiO (couche externe), selon la valeur de P(H<sub>2</sub>), n'est pas écartée</i>	[Sou98] [Sou99]
Alliages 600 et 690	milieu statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li P(H <sub>2</sub> ) : 0,3 bar température : 360 °C durée : 300 heures	MEB-FEG, MET-EDS, SIMS	<i>couche d'oxyde triplex</i> couche externe : cristallites éparses (> 200 nm) de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> couche interne : cristallites disjoints (30 à 50 nm) de Ni(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> couche barrière interfaciale : très riche en Cr <i>couche déchromée en surface de l'alliage sous-jacent</i>	[Pan02]

Tableau A.1.2 : Nature des oxydes formés sur les alliages à base nickel immergés en milieu aqueux à haute température, à partir de résultats obtenus par plusieurs couplages de techniques de caractérisation, d'après différentes données publiées.

Matériaux	Conditions d'exposition	Techniques de caractérisations	Nature de la couche d'oxyde et observations complémentaires éventuelles	Références
Alliages modèles Ni-Cr- 10%Fe (de 5 à 30 % de Cr)	milieu dynamique saturé en cations Ni et Fe 1000 ppm de B et 2,2 ppm de Li [H <sub>2</sub> ] : 30 cm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> (TPN) température : 360 °C durée : environ 1100 heures	MEB, MET, EDS, SIMS	couche externe : cristallites (100 nm à 1 µm) et filaments de type spinelle, NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ou riche en Ni, l'augmentation du taux de Cr dans l'alliage entraîne une diminution de la taille des cristallites et du nombre de filaments <i>influence de l'état de surface sur la morphologie de la couche externe</i> couche intermédiaire de petits cristallites (de 1 à ≈ 50 nm) riche en Cr et Ni dont le nombre augmente avec le taux de Cr de l'alliage couche interne : très enrichie en Cr <i>couche de microstructure perturbée d'environ 1 µm d'épaisseur en surface de l'alliage contenant une couche déchromée (profondeur affectée varie avec le taux de Cr de l'alliage)</i>	[Del04]
Alliages 600 et 690	milieux dynamique non saturé en cations métalliques et statique 1000 ppm de B et 2 ppm de Li pH <sub>325°C</sub> : 7,3 [O <sub>2</sub> ] < 5 ppb [H <sub>2</sub> ] : 30 cm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> (TPN) température : 325 °C durée : de 24 à 2160 heures	MEB, MET, EDS, SIMS, XPS, GIXRD	<i>milieu saturé en cations métalliques :</i> couche externe poreuse : présence de cristallites éparses, riche en Ni et Fe (NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) couche interne : continue, riche en Cr (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <i>milieu non saturé :</i> couche externe : absence de cristallites, faible densité de plaquettes uniformément réparti, riche en Ni et Cr (NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), voire très riche en Ni en extrême surface couche interne : continue, riche en Cr (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <i>couche déchromée et de microstructure perturbée en surface de l'alliage sous-jacent</i>	[Car02a] [Car02b] [Car02c] [Car03]

Tableau A.1.2, suite et fin : Nature des oxydes formés sur les alliages à base nickel immergés en milieu aqueux à haute température, à partir de résultats obtenus par plusieurs couplages de techniques de caractérisation, d'après différentes données publiées.

## 2. Cinétiques de corrosion des alliages à base nickel en milieu primaire

Matériaux	Conditions d'exposition	Techniques de caractérisations	Influences des paramètres physico-chimiques étudiés sur les cinétiques	Références
Alliage 600	milieu statique pH <sub>25°C</sub> = 10 [O <sub>2</sub> ] de < 0,005 à 20 ppm P(H <sub>2</sub> ) de 1 bar à 0 température : 285 °C durée : 1 à 168 heures	XPS	<i>cinétique d'oxydation</i> : - diminution de la teneur en H <sub>2</sub> conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde et à une augmentation de la proportion de couche externe par rapport à la couche interne	[McI79]
Alliages 600 et 690	milieu statique pH <sub>360°C</sub> = 6 P(H <sub>2</sub> ) = 1 bar, [O <sub>2</sub> ] < 10 ppb température : 360 °C durée : 100 heures	XPS	<i>cinétique d'oxydation</i> : - couche d'oxyde formée sur l'alliage 690 est légèrement plus épaisse que celle formée sur l'alliage 600	[Ang93]
Alliages 600 et 690	milieu dynamique saturé en cations métalliques pH <sub>25°C</sub> de 6,5 à 6,8 1000 ppm de B et 2,2 ppm de Li [O <sub>2</sub> ] < 1 ppb, [H <sub>2</sub> ] de 25 à 30 cm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> (TPN) température : 325 °C et 350 °C durée : de 24 à 2000 heures	Desquamation	<i>cinétique de corrosion</i> : - alliage 600 se corrode plus que l'alliage 690 - augmentation du taux d'écrouissage conduit à une augmentation de la cinétique - augmentation de la température entraîne une diminution de la cinétique	[Gar98] [Gui97] [Gui98]
Alliages 600 et 690	milieu statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li P(H <sub>2</sub> ) : < 1, 30 et 2000 kPa température : 360 °C durée : 300 heures	Desquamation, GIXRD	effet des variations de P(H <sub>2</sub> ) est significatif sur l'alliage 600 mais faible sur l'alliage 690 <i>cinétiques d'oxydation et de corrosion</i> : - passent par un maximum pour P(H <sub>2</sub> )=30 kPa <i>cinétique de relâchement</i> : - diminution de la teneur en H <sub>2</sub> conduit à une augmentation de la quantité de métal relâchée	[Sou99]

Tableau A.1.3 : Influences de divers paramètres physico-chimiques sur les cinétiques de corrosion, d'oxydation et de relâchement des alliages à base nickel immergés en milieu aqueux à haute température, d'après différentes données publiées.

Matériaux	Conditions d'exposition	Techniques de caractérisations	Nature de la couche d'oxyde et observations complémentaires éventuelles	Références
Alliages 600 et 690	milieu statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li $P(H_2)$ : 0,3 bar température : 360 °C durée : 300 heures	MET-EDS, SIMS	<i>cinétique d'oxydation</i> : - couche d'oxyde plus épaisse sur l'alliage 600 que sur l'alliage 690 - profondeur d'alliage déchromé plus grande sur l'alliage 600 que sur l'alliage 690	[Pan02]
Alliages modèles Ni-Cr-10%Fe (de 5 à 30 % de Cr)	milieu dynamique saturé en cations Ni et Fe 1000 ppm de B et 2,2 ppm de Li $[H_2]$ : 30 cm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> (TPN) température : 360 °C durée : environ 1100 heures	MET-EDS	<i>cinétique d'oxydation</i> : - épaisseur de la couche augmente lorsque le taux de Cr dans l'alliage diminue - profondeur d'alliage déchromé augmente lorsque le taux de Cr dans l'alliage diminue	[Del04]
Alliages 600 et 690	milieu statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li $P(H_2)$ = 0,3 bar température : 360 °C durée : de 14 à 280 heures	XPS, NRA	<i>cinétique d'oxydation</i> : - couche d'oxyde plus épaisse sur l'alliage 600 que sur l'alliage 690 (280 heures) mais plus fine pour des durées plus courtes	[Mac01]
Alliages 600 et 690	milieux dynamique et statique 1200 ppm de B et 2 ppm de Li $P(H_2)$ = 0,3 bar soit $[H_2]$ = 35 cm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> (TPN) $[O_2]$ < 30 µg.kg <sup>-1</sup> $pH_{325^\circ C}$ = 7,1 température : 325 °C durée : de 0,3 à 10,6 minutes (milieu dynamique) durée : de 20 à 400 heures (milieu statique)	XPS, NRA	<i>cinétique d'oxydation</i> : - cinétique plus rapide sur l'alliage 690 que sur l'alliage 600	[Mac02] [Mac04a] [Mac04b] [Mac04c] [Gal06] [Mac07]

Tableau A.1.3, suite : Influences de divers paramètres physico-chimiques sur les cinétiques de corrosion, d'oxydation et de relâchement des alliages à base nickel immergés en milieu aqueux à haute température, d'après différentes données publiées.

Matériaux	Conditions d'exposition	Techniques de caractérisations	Nature de la couche d'oxyde et observations complémentaires éventuelles	Références
Alliage 690	milieu dynamique non saturé en cations Fe et Ni 500 ppm de B et 1 ppm de Li pH <sub>300°C</sub> : 6,95 [H <sub>2</sub> ] = 30 cm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> (TPN), [O <sub>2</sub> ] < 5 ppb températures : 285 et 325 °C durée : 1000 heures	UTLA- spectrométrie γ	<i>cinétique de relâchement</i> : - une augmentation de la température conduit à une cinétique plus lente	[Car04]
Alliages 600 et 690	milieu dynamique non saturé en cations métalliques et statique 1000 ppm de B et 2 ppm de Li pH <sub>325°C</sub> : 7,3 [O <sub>2</sub> ] < 5 ppb [H <sub>2</sub> ] : 30 cm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> (TPN) température : 325 °C durée : de 24 à 2160 heures	UTLA- spectrométrie γ, SIMS, Desquamation	<i>cinétique de corrosion (desquamation)</i> : - alliage 600 se corrode plus que l'alliage 690 - augmentation du taux d'écrouissage conduit à une cinétique rapide - corrosion plus faible en milieu saturé en qu'en milieu dynamique non saturé <i>cinétique de relâchement (spectrométrie γ)</i> : - alliage 600 relâche plus que l'alliage 690 - augmentation du taux d'écrouissage conduit à un relâchement plus important - relâchement plus faible en milieu saturé qu'en milieu dynamique non saturé <i>cinétique d'oxydation (SIMS)</i> : - alliage 690 semble s'oxyder légèrement plus que l'alliage 600 - augmentation du taux d'écrouissage induit une augmentation des épaisseurs des couches d'oxyde et déchromées - saturation semble conduire à des couches d'oxyde plus épaisses qu'en milieu insaturé	[Car02a] [Car02c] [Car03] [Mol04]

Tableau A.1.3, suite et fin : Influences de divers paramètres physico-chimiques sur les cinétiques de corrosion, d'oxydation et de relâchement des alliages à base nickel immergés en milieu aqueux à haute température, d'après différentes données publiées.

*Annexe 2 : Analyse par XPS du film d'oxyde natif  
se formant à la surface de l'alliage 690*



## 1. Spectres des niveaux énergétiques 1s de l'oxygène et 2p<sub>3/2</sub> du chrome et du nickel

Les spectres des niveaux 2p<sub>3/2</sub> du nickel et du chrome, ainsi que du niveau 1s de l'oxygène, réalisés sur une plaquette polie d'alliage 690, dans l'objectif de caractériser le film d'oxyde natif se formant sur cet alliage, sont présentés sur la figure A.2.1, les paramètres de décomposition utilisés figurant dans les tableaux A.2.1, A.2.2, et A.2.3.

La procédure de décomposition de ces spectres, ainsi que la signification des différentes notations utilisées dans les tableaux A.2.1, A.2.2 et A.2.3, sont détaillées au paragraphe 2 du chapitre 3 et en annexe 5, et ne sont par conséquent pas discutées dans cette annexe.

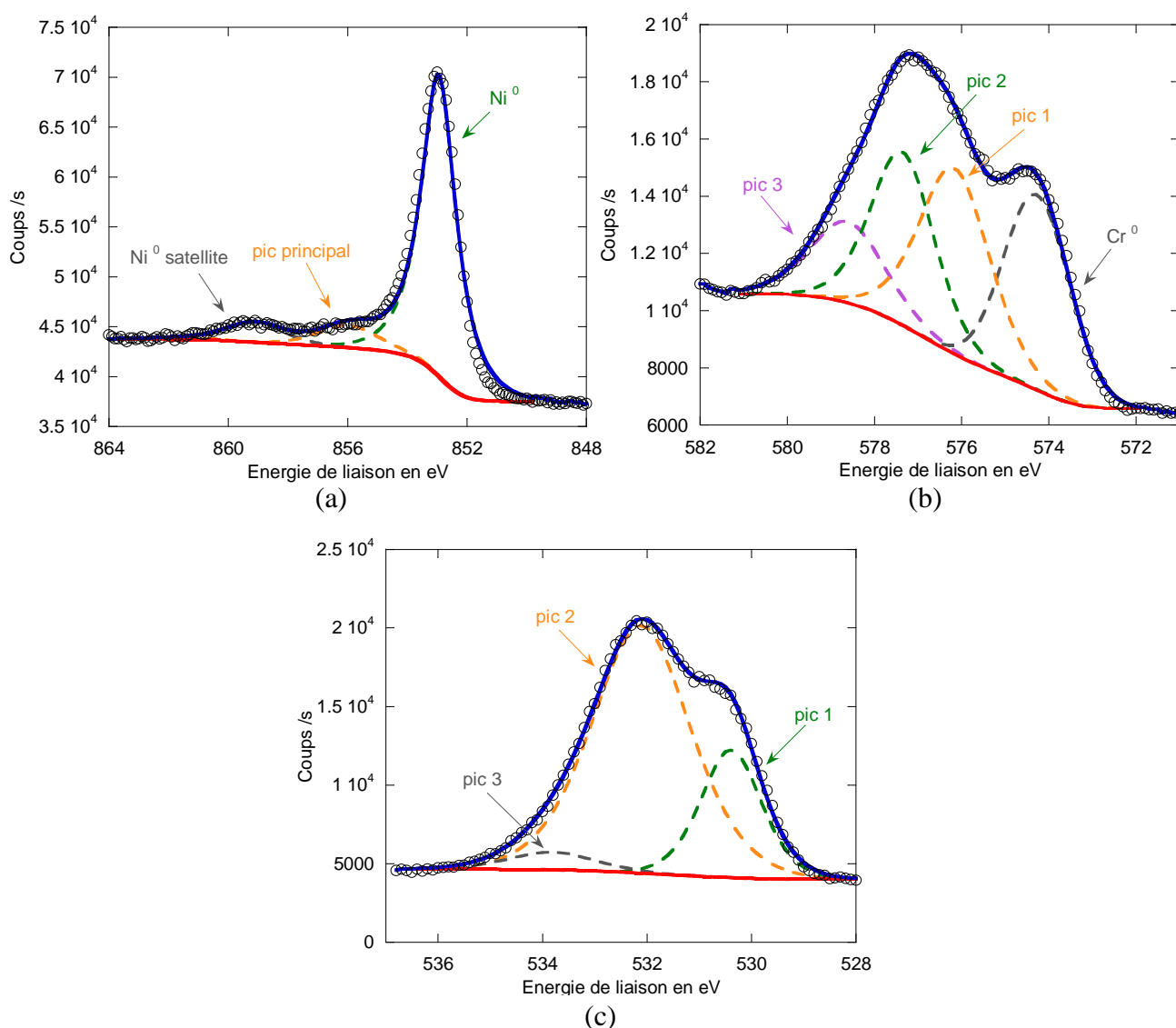


Figure A.2.1 : Spectres des niveaux de cœur 2p<sub>3/2</sub> du nickel (a) et du chrome (b), et 1s de l'oxygène (c), obtenus sur une plaquette polie d'alliage 690, sans correction des effets de charge (El<sub>C1s</sub> = 285,4 eV).

Echantillon	Composés susceptibles de correspondre	El de PP (en eV)	Largeurs à mi-hauteur de PP (en eV)	El de PS (en eV)	Largeurs à mi-hauteur de PS (en eV)	I <sub>PS</sub> /I <sub>PP</sub>	El <sub>C1s</sub> (en eV)
Alliage 690 poli	Ni <sup>0</sup>	852,6	1,3	858,7	3,5	0,07	285,0
	Ni(OH) <sub>2</sub> , x H <sub>2</sub> O	855,6	2,4	-	-	-	

Tableau A.2.1 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 2p<sub>3/2</sub> du nickel utilisés lors de l'étude du film d'oxyde natif se formant sur l'alliage 690.

Echantillon	Composés susceptibles de correspondre	El du pic 1 (LMH) (en eV)	El du pic 2 (LMH) (en eV)	El du pic 3 (LMH) (en eV)	I <sub>P1</sub> /I <sub>P2</sub>	I <sub>P3</sub> /I <sub>P2</sub>	El <sub>C1s</sub> (en eV)
Alliage 690 poli	Cr <sup>0</sup>	573,9 (1,8)	-	-	-	-	285,0
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	575,9 (1,9)	577,0 (1,8)	578,2 (2,1)	1,19	0,55	

Tableau A.2.2 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 2p<sub>3/2</sub> du chrome utilisés lors de l'étude du film d'oxyde natif se formant sur l'alliage 690.

Echantillon	Composés susceptibles de correspondre	El du pic 1 (LMH) (en eV)	El du pic 2 (LMH) (en eV)	El du pic 3 (LMH) (en eV)	I <sub>P2</sub> /I <sub>P1</sub>	El <sub>C1s</sub> (en eV)
Alliage 690 poli	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni(OH) <sub>2</sub> , x H <sub>2</sub> O	530,0 (1,4)	531,7 (2,5)	533,4 (2,0)	3,14	285,0

Tableau A.2.3 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 1s de l'oxygène utilisés lors de l'étude du film d'oxyde natif se formant sur l'alliage 690.

## **2. Nature du film d'oxyde natif**

La structure multiple du niveau énergétique  $2p_{3/2}$  du chrome permet de conclure à la présence d'oxyde de chrome au sein du film natif se formant sur l'alliage 690. Il semble que ce film d'oxyde soit également constitué d'une très faible quantité d'hydroxyde de nickel partiellement hydraté. Toutefois, en raison de la faible intensité du pic principal attribué à la présence de nickel au degré d'oxydation +2, aucun pic satellite associé à cet état ne se détache clairement du bruit de fond, si bien que quelques réserves peuvent être émises quant à la nature de l'oxyde de nickel formé.

*Annexe 3 : Caractérisations par photoélectrochimie*

## 1. Aspects théoriques de photoélectrochimie

### 1.1. Rappel sur les semiconducteurs

Dans un solide, les atomes sont organisés en un réseau tridimensionnel, caractérisé par une distance interatomique qui correspond à l'équilibre du solide cristallin <sup>[Kit67]</sup>. Cette distance interatomique étant très faible (de l'ordre de quelques Å), les électrons d'un atome interagissent avec ceux des atomes voisins, chaque électron donnant ainsi naissance à autant de niveaux d'énergie distincts que d'atomes voisins.

Compte tenu du très grand nombre d'atomes nécessaires pour créer un cristal, la séparation entre deux niveaux d'énergie successifs devient extrêmement faible, et on peut alors parler de bandes d'énergie.

Les niveaux énergétiques accessibles aux électrons d'un atome étant discrets, le modèle de bandes décrit le solide cristallin comme une alternance d'intervalles d'énergie remplis de niveaux énergétiques (bandes permises) séparés par des intervalles d'énergie vides de tout niveau électronique (bandes interdites). Au zéro absolu, les électrons remplissent les bandes permises à partir des énergies les plus basses.

Dans un conducteur métallique, la dernière bande permise occupée ne l'est que partiellement, de sorte que les électrons peuvent facilement se déplacer dans les niveaux vides plus élevés et circuler dans le solide.

Dans un semiconducteur ou un isolant, la dernière bande permise occupée est pleine : elle est appelée bande de valence, et on désigne par  $E_v$  son niveau énergétique le plus élevé. La bande permise d'énergie immédiatement supérieure est appelée bande de conduction, et on désigne par  $E_c$  son niveau énergétique le plus bas. Pour qu'il y ait conduction électrique, il faut qu'un électron de la bande de valence puisse venir occuper un état vide dans la bande de conduction, c'est à dire absorber une énergie thermique ou lumineuse au moins égale à la largeur de bande interdite (souvent appelée gap),  $E_g = E_c - E_v$ .

Plus la valeur de  $E_g$  sera élevée, plus la probabilité qu'un électron occupe un état énergétique dans la bande de conduction sera faible et plus la conductivité électronique sera faible. La classification du matériau en isolant ou semiconducteur est fonction de la valeur de  $E_g$ , et peut être différente selon les domaines de recherche. En photoélectrochimie, on considère généralement comme isolants (semiconducteurs) des matériaux dont la largeur de bande interdite est supérieure (inférieure) à 6 eV : cette valeur correspond simplement à l'énergie lumineuse la plus élevée avec laquelle on peut techniquement éclairer une jonction semiconducteur/électrolyte et donc disponible pour faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction.

Lorsque le semiconducteur est un cristal parfait, il est dit semiconducteur intrinsèque. Pour chaque électron de valence passant dans la bande de conduction, il se crée un trou d'électron dans la bande de valence. Les concentrations  $n$  en électrons et  $p$  en trous d'électrons sont alors égales. Le potentiel électrochimique des électrons dans le matériau appelé niveau de Fermi, d'énergie  $E_f$  se trouve au milieu de la bande interdite. La conductivité électronique d'un semiconducteur intrinsèque est alors très faible.

La conductivité d'un semiconducteur peut être augmentée, de manière délibérée ou non, de deux façons :

- par introduction d'éléments de valence différente (dopage),
- par création d'un écart à la stœchiométrie.

On peut alors parler de semiconducteurs extrinsèques. Dans les deux cas, on peut obtenir un semiconducteur de type n (porteurs de charge négative majoritaires : les électrons) ou un semiconducteur de type p (porteurs de charge positive majoritaires : les trous d'électrons).

Un semiconducteur de type n se caractérise par la présence d'états électroniques donneurs dans la bande interdite, d'énergie  $E_d$  proche de l'énergie  $E_c$ , comme c'est le cas pour  $\text{TiO}_{(2-x)}$ . C'est un semiconducteur de type n par écart à la stœchiométrie : le défaut ponctuel, la lacune d'oxygène  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet 1}$  dans le sous réseau de l'oxygène engendre la création de deux ions titane chargés trois fois ( $\text{Ti}_{\text{Ti}}^{3+}$ ) dans le sous réseau du titane et crée ainsi des niveaux d'énergie donneurs d'électrons (figure A.3.1). Quelle que soit la façon dont sont créés ces états donneurs, le schéma de bande reste identique. Il est présenté sur la figure A.3.2. La concentration en porteurs majoritaires, et la conductivité, seront d'autant plus élevées que la barrière  $E_c - E_d$  à franchir par un électron pour passer dans la bande de conduction sera faible.

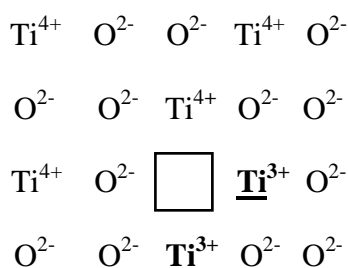


Figure A.3.1 : Représentation schématique du réseau d'un semiconducteur de type n par écart à la stœchiométrie.

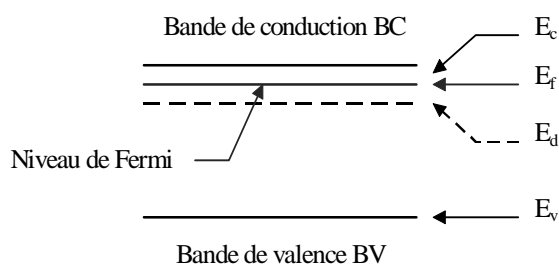


Figure A.3.2 : Schéma de bande d'un semiconducteur de type n.

Un semiconducteur de type p se caractérise par la présence d'états électroniques accepteurs dans la bande interdite d'énergie  $E_a$  proche de  $E_v$ , comme c'est le cas pour  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}$ . C'est un semiconducteur de type p par écart à la stœchiométrie. Le défaut ponctuel, la lacune de nickel  $\text{V}_{\text{Ni}}^{\bullet\bullet}$  dans le sous réseau du nickel engendre la création de deux ions nickel chargés

<sup>1</sup> Les défauts ponctuels sont ici décrits à l'aide de la notation de Kröger-Vink [Kr64].

trois fois ( $\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\bullet}$ ) et crée ainsi des niveaux accepteurs (voir figure A.3.3). Quelle que soit la façon dont sont créés ces états accepteurs, le schéma de bande reste identique. Il est présenté sur la figure A.3.4. La concentration en porteurs majoritaires, et la conductivité, seront d'autant plus élevées que la barrière  $E_a-E_v$  à franchir par un électron pour quitter la bande de valence sera faible.

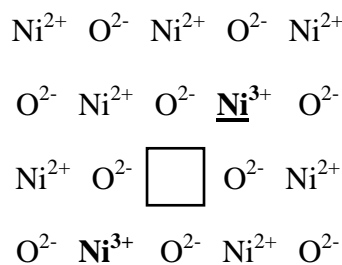


Figure A.3.3 : Représentation schématic du réseau d'un semiconducteur de type p par écart à la stœchiométrie.

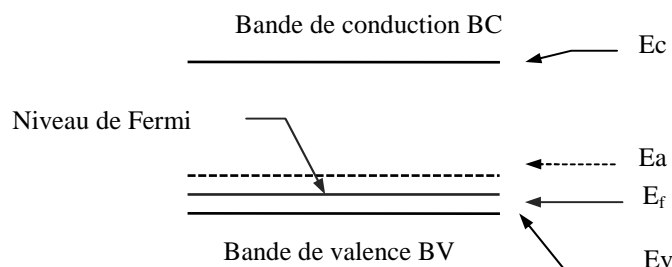


Figure A.3.4 : Schéma de bande d'un semiconducteur de type p.

## 1.2. L'électrode semiconductrice

Gerischer <sup>[Ger85]</sup> a décrit le comportement électrochimique d'une électrode semiconductrice en contact avec un électrolyte en termes de niveaux énergétiques au sein de l'électrode et dans l'électrolyte. Cette description n'est pas celle utilisée classiquement par les électrochimistes, qui décrivent le comportement d'une électrode métallique au contact d'un électrolyte en termes de potentiel.

Ces deux descriptions sont équivalentes, mais celle de Gerischer est mieux adaptée à la description du comportement d'une électrode semiconductrice. Par soucis de clarté, le comportement d'une électrode métallique sera d'abord décrit en terme de potentiel puis en terme de niveau énergétique, afin d'introduire les principes de la description en énergie. Le comportement de l'électrode semiconductrice sera ensuite explicité en termes d'énergie. Il sera ainsi plus aisé d'évaluer les différences fondamentales de comportement entre ces deux types d'électrode.

### 1.2.1. L'électrode métallique au contact d'un électrolyte

La description du comportement d'une électrode métallique en contact avec un électrolyte, en terme de potentiel, est bien connue. Afin de faciliter la comparaison avec le cas de l'électrode semiconductrice, nous considérerons une électrode métallique inattaquable, car l'électrode semiconductrice est en général stable vis à vis de l'électrolyte.

Lors de la mise en contact de l'électrode avec la solution, il s'établit un potentiel d'abandon correspondant à l'égalisation des niveaux de Fermi dans le métal et dans l'électrolyte. L'électrode et l'électrolyte sont alors en équilibre, comme le montre la figure A.3.5.

Le couple rédox au sein de l'électrolyte peut être représenté en termes d'énergie par un niveau énergétique correspondant à un état d'énergie électronique occupé pour la forme réduite ou vide pour la forme oxydée. Le niveau d'énergie est fixé par l'énergie de solvation de l'espèce considérée correspondant à l'énergie de la structure de solvation la plus stable. La distribution des états électroniques de l'espèce oxydée ou réduite peut être représentée par une fonction gaussienne centrée sur l'énergie de solvation.  $W(E)$  représente la probabilité de trouver l'espèce oxydée ou réduite à l'énergie  $E$ , et  $E_{F,\text{rédox}}$ , le niveau de fermi de l'électrolyte, est défini comme l'énergie pour laquelle il y a équiprobabilité de trouver la forme oxydée et la forme réduite. Cette énergie est mesurée par référence au niveau énergétique de l'électron dans le vide, et est reliée au potentiel standard du couple rédox par la relation <sup>[Ant96]</sup> :

$$E_{F,\text{rédox}} = -e \times E^\circ + C, \text{ avec } C = -4,5 \text{ à } -4,7 \text{ eV} \quad (\text{E.A.3.1}),$$

Où  $E_{F,\text{rédox}}$  représente le niveau de Fermi de l'électrolyte en eV,  $e$  la charge élémentaire et  $E^\circ$  le potentiel standard du couple rédox en V/ESH. Il est à noter que cette équation permet le passage d'une représentation en potentiel à une représentation en énergie, et vice et versa.

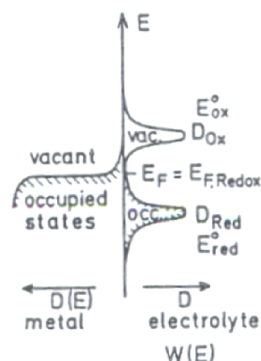


Figure A.3.5 : Schéma du transfert de charge à une électrode métallique en équilibre avec un couple rédox, d'après Gerischer <sup>[Ger85]</sup>.

Lorsqu'on polarise cathodiquement l'électrode métallique, son potentiel devient inférieur au potentiel d'équilibre du couple rédox et la réduction du couple rédox présent dans l'électrolyte prend place à la surface de l'électrode ( $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ ). Le métal cède alors des électrons à l'espèce oxydée. La polarisation cathodique correspond à une élévation du niveau énergétique des électrons au sein du métal par rapport au niveau énergétique de ceux-ci au sein de l'électrolyte. Pour minimiser l'énergie du système, un transfert des électrons du métal vers les états vacants de l'espèce oxydée prend place à l'interface électrode/électrolyte.

Lorsqu'on polarise anodiquement cette électrode, son potentiel devient supérieur au potentiel d'équilibre du couple rédox et l'oxydation du couple rédox présent dans l'électrolyte prend place à la surface de l'électrode ( $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n e^-$ ). La polarisation anodique conduit à un abaissement du niveau énergétique des électrons au sein du métal par rapport à leur niveau au sein de l'électrolyte. Des électrons sont alors transférés à l'interface depuis les états réduits



au sein de l'électrolyte (les espèces réductrices) vers le métal : c'est la réaction d'oxydation. La figure A.3.6 résume schématiquement ces deux cas.

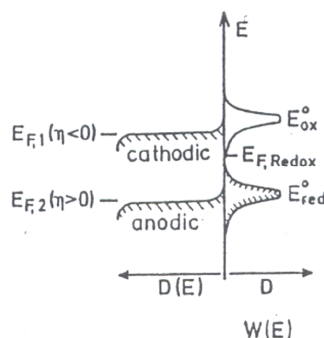


Figure A.3.6 : Transfert de charge à une électrode métallique dans le cas d'une polarisation anodique ou cathodique, d'après Gerischer <sup>[Ger85]</sup>.

### 1.2.2. L'électrode semiconductrice au contact d'un électrolyte

Les propriétés spécifiques des semiconducteurs, notamment leur structure de bande, confèrent aux électrodes de ce type des propriétés particulières. Lors de la mise en contact de l'électrode avec un électrolyte, un transfert de charge s'opère et aboutit à l'égalisation des niveaux de Fermi dans chaque phase. Dans le cas des électrolytes contenant un sel support (ce qui sera notre cas en pratique), du fait d'une densité de charge beaucoup plus importante au sein de la solution, la variation du niveau de Fermi de l'électrode (notée  $E_F$  par la suite) est nettement plus importante que celle de  $E_{F,redox}$ . Cet équilibre conduit généralement à une modification du profil énergétique de chacune des deux phases au voisinage de l'interface, avec apparition de zones de même charge de part et d'autre de l'interface, mais de signe opposé : la zone de charge d'espace côté semiconducteur et une zone principalement contenue dans la double couche de Helmholtz côté électrolyte. De plus, l'hypothèse selon laquelle la position des bandes de valence et de conduction à l'interface (notées  $E_{VS}$  et  $E_{CS}$ ) est fixée par l'électrolyte est généralement adoptée <sup>[DiQ95]</sup>. Toute variation du potentiel imposé entre l'électrode et une référence fixée dans l'électrolyte est par conséquent localisée du côté de l'électrode, ce qui se traduit par une variation du champ électrique dans la zone de charge d'espace et donc par une variation de la courbure de bandes du semiconducteur au voisinage de l'interface.

Il est donc important de remarquer que contrairement au cas d'une électrode métallique, une variation de potentiel ne contrôle que la cinétique de transfert de charge et non la thermodynamique. Par conséquent, la possibilité qu'il y ait réaction électrochimique à la surface du semiconducteur, donc transfert de charge à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte dépend fortement de la position relative des bords de bandes du semiconducteur par rapport au niveau de Fermi de l'électrolyte. L'effet de la polarisation ne jouant que sur l'aspect cinétique de ce transfert de charge. La figure A.3.7 présente un schéma résumant les différents transferts de charge possibles en fonction du positionnement énergétique du couple rédox.

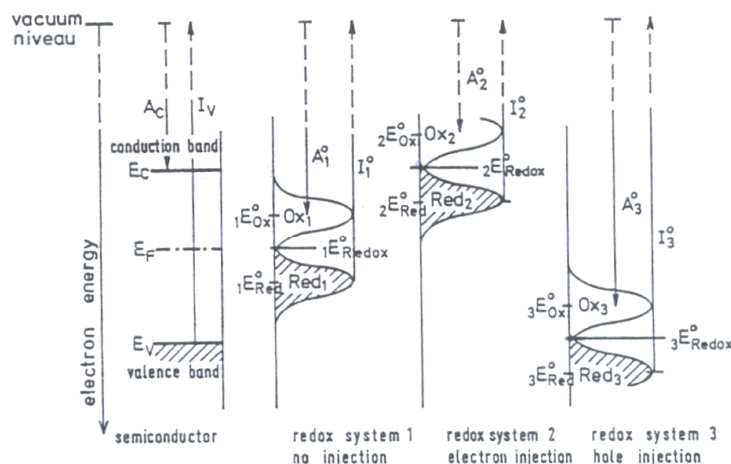


Figure A.3.7 : Représentation schématique des transferts de charge possibles en fonction du positionnement énergétique d'un couple rédox de l'électrolyte par rapport à la structure de bande de l'électrode semiconductrice, d'après Gerischer<sup>[Ger85]</sup>.

Le couple rédox 1 ne peut pas échanger d'électrons avec le semiconducteur car ces niveaux d'énergie  $E_C$  et  $E_V$  font face à des densités d'état oxydant ou réducteur nulles au sein de l'électrolyte. Le couple rédox 2 ne peut échanger d'électrons qu'avec la bande de conduction puisqu'il ne présente aucun état énergétique accessible au niveau de la bande de valence. Pour les mêmes considérations, le couple rédox 3 ne peut échanger des électrons qu'avec la bande de valence, ce qui signifie qu'il peut échanger des trous d'électrons. Il peut être remarqué qu'un couple rédox dont la dispersion en énergie des densités d'état serait plus large que le gap pourrait échanger à la fois des électrons avec la bande de conduction et des trous avec la bande de valence.

Aux vues de ces considérations, une description en potentiel de l'interface semiconducteur/électrolyte ne permettrait pas d'expliquer ou de prévoir les réactions interfaciales, ce qui est en revanche possible à l'aide d'une description en énergie. Pour réaliser un tel diagramme, il est donc nécessaire de connaître les valeurs respectives de  $E_{CS}$  et  $E_{VS}$  par rapport à une référence dans l'électrolyte. Cette détermination passe par la connaissance de plusieurs grandeurs caractéristiques :

- la largeur du gap  $E_g$ , elle mesure la distance entre  $E_{CS}$  et  $E_{VS}$  ;
- le pH au point de charge nulle noté  $pH_{pzc}$ , correspondant à une charge totale de surface nulle et donc à une chute de potentiel  $\Delta V_H$  nulle dans la double couche de Helmholtz ;
- la concentration en porteur majoritaire  $N_D$ , qui permet de calculer l'écart entre le niveau de Fermi et la bande de conduction ou de valence, selon si le semiconducteur est de type n ou p.

Une approche pour calculer les valeurs de  $E_{CS}^0$  et  $E_{VS}^0$  au point de charge nulle<sup>[Gar01]</sup>, consiste à considérer que l'électronégativité selon Sanderson est l'opposée de l'énergie du milieu du gap référencée à l'énergie de l'électron dans le vide (0 eV) :

$$-X = 0,5(E_{CS}^0 + E_{VS}^0) \quad (E.A.3.2).$$

X peut être calculée comme étant la moyenne géométrique des électronégativités selon Muliken des atomes constituant le composé. Par exemple, pour un oxyde  $\text{MO}_2$  :

$$X(\text{MO}_2) = [X(\text{M}) \times X(\text{O})^2]^{1/3} \quad (\text{E.A.3.3}),$$

avec  $X(\text{M}) = 0,5(A(\text{M}) + I(\text{M}))$  et de même pour O, A et I représentant respectivement l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation d'un élément. Il est alors possible de déterminer  $E_{\text{CS}}^0$  et  $E_{\text{VS}}^0$  :

$$E_{\text{CS}}^0 = -X + 0,5 E_g \quad (\text{E.A.3.4}),$$

$$E_{\text{VS}}^0 = E_{\text{CS}}^0 - E_g \quad (\text{E.A.3.5}).$$

D'après Antoni <sup>[Ant96]</sup>, la valeur de  $E_{\text{CS}}$  peut être calculée quel que soit le pH de l'électrolyte (à l'aide des relations  $E_{\text{CS}} = E_{\text{CS}}^0 + e.\Delta V_{\text{H}}$  et  $e.\Delta V_{\text{H}} = 2,3kT(\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH})$ , où  $e$  représente la charge élémentaire) :

$$E_{\text{CS}} = E_{\text{CS}}^0 + 2,3 kT(\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH}) \quad (\text{E.A.3.6}),$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin.

### 1.3. L'interface semiconducteur / électrolyte (SC/El)

La photoélectrochimie s'intéresse au comportement des interfaces entre un matériau semiconducteur et un électrolyte sous illumination. Ce paragraphe va donc présenter le comportement de ces interfaces à l'obscurité puis sous lumière. Nous terminerons ce paragraphe par la présentation de l'interface couche d'oxyde / électrolyte et de ces différences avec l'interface SC/El.

#### 1.3.1. L'interface SC/El à l'obscurité

Lors de la mise en contact d'un semiconducteur avec un électrolyte, un transfert de charge s'opère et aboutit à l'égalisation des niveaux de Fermi des deux phases. Cette mise à l'équilibre se traduit généralement par une modification des profils énergétiques dans chaque phase et par un appauvrissement ou un enrichissement de la concentration en porteurs majoritaires dans le semiconducteur au voisinage de sa surface, dans la zone de charge d'espace. Cette dernière peut s'étendre sur une profondeur  $W$ , de l'ordre de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. La charge électrique contenue dans cette région, la charge d'espace, notée  $Q_{\text{sc}}$  est égale mais de signe opposé à la charge développée dans l'électrolyte au voisinage de la surface et localisée essentiellement dans la double couche de Helmholtz (quelques Angströms d'épaisseur), comme nous l'avons vu au paragraphe précédent.

Le sens du transfert de charges entre le semiconducteur et l'électrolyte dépend de la position relative des niveaux de Fermi des deux phases,  $E_{\text{F}}$  et  $E_{\text{F,rédox}}$ , avant leur mise en contact. Si les niveaux de Fermi sont identiques, il n'y a pas de transfert de charges, pas d'excès de charge dans la région de charge d'espace, donc pas de gradient de potentiel dans le semiconducteur, ce dernier est dit en situation de bande plate; le potentiel de l'électrode semiconductrice, par rapport à une référence de potentiel dans l'électrolyte, est alors appelé potentiel de bande plate, noté  $V_{\text{BP}}$ . Dans le cas contraire, des porteurs majoritaires seront transférés du semiconducteur vers l'électrolyte si  $E_{\text{F}} > E_{\text{F,rédox}}$  (et inversement), créant un

appauvrissement (inversement un enrichissement) en porteurs majoritaires dans la zone de charge d'espace, et, en conséquence, un gradient de potentiel dans cette région se traduisant par la courbure des bandes du semiconducteur.

Les situations d'appauvrissement, d'enrichissement et de bande plate peuvent être également obtenues par l'application d'un potentiel adéquat à l'électrode semiconductrice, par rapport à une référence de potentiel dans l'électrolyte. Notons qu'une interface semiconducteur/électrolyte à l'obscurité a un comportement redresseur analogue à celui de diodes solides : un courant appréciable n'est obtenu que lorsque le semiconducteur est en situation d'enrichissement en porteurs majoritaires, c'est-à-dire lorsque le gradient de potentiel, la courbure de bande, dans la région de charge d'espace draine les porteurs majoritaires vers l'interface, ce qui correspond à  $V < V_{BP}$  (respectivement  $V > V_{BP}$ ) pour un semiconducteur de type n (respectivement p).

La situation intéressante en photoélectrochimie est en revanche celle où le semiconducteur est en situation d'appauvrissement en porteurs majoritaires. En effet, en situation d'enrichissement, le courant d'obscurité est quasiment égal au courant stationnaire, et la faible contribution du photocourant est difficile à détecter. En revanche, en situation d'appauvrissement, le courant d'obscurité est faible et il est alors plus simple expérimentalement de dissocier les deux composantes du courant stationnaire : le courant d'obscurité et le photocourant. Nous avons illustré le résultat des différentes situations citées sur la figure A.3.8, pour des semiconducteurs de type n et p.

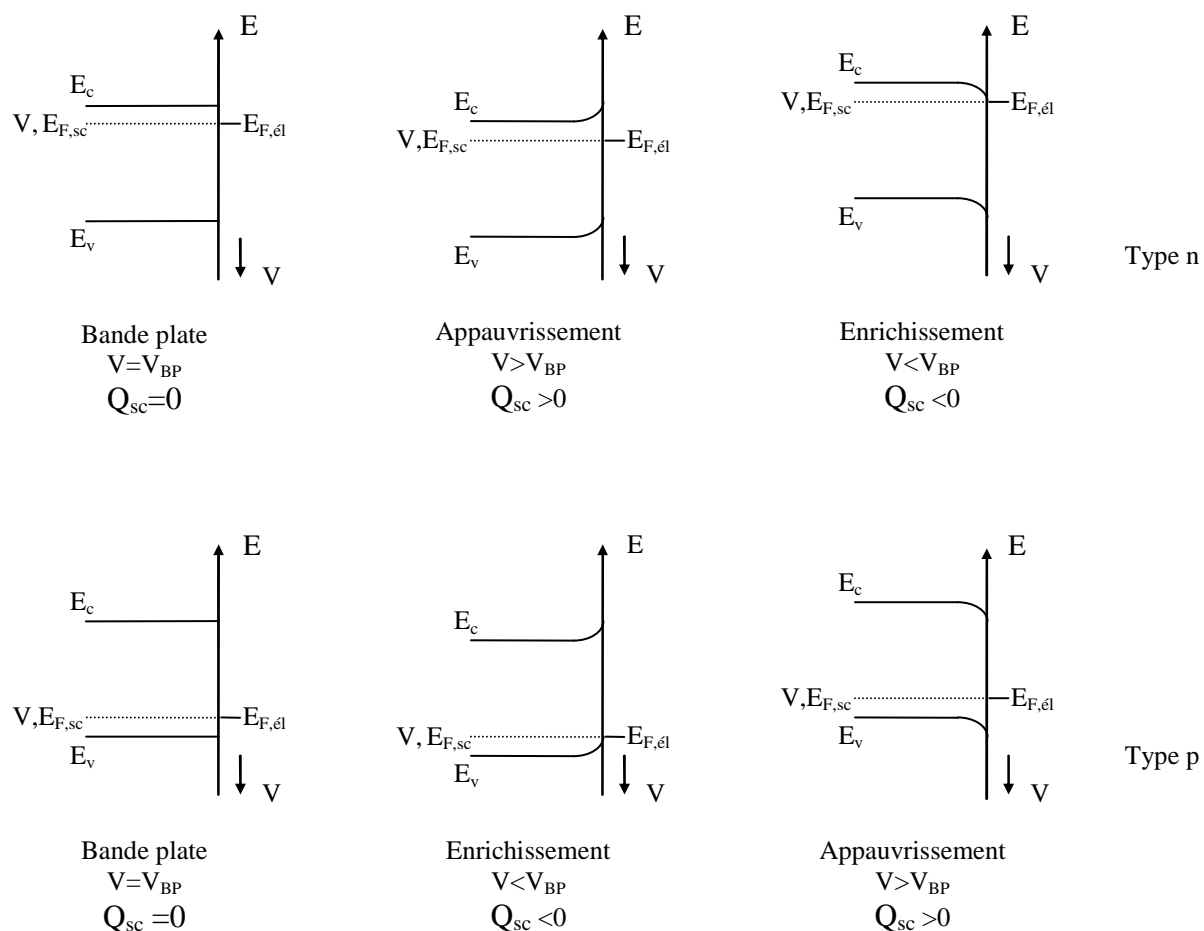
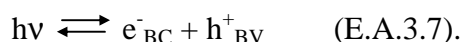


Figure A.3.8 : Interface semiconducteur / électrolyte à l'obscurité pour un semiconducteur de type n et p d'après Wouters <sup>[Wou96]</sup>.

### 1.3.2. L'interface SC/El sous lumière

#### 1.3.2.1. Description qualitative

Lorsqu'un semiconducteur est éclairé par des photons d'énergie supérieure à son gap ( $h\nu > E_g$ ), il y a passage d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons laissent ainsi des trous dans la bande de valence. On peut alors parler de création de paires électron-trou :



La tendance naturelle sera la disparition de cette paire par un processus de recombinaison. Ces processus de recombinaison peuvent se classer en quatre grandes catégories, les recombinaisons directes (radiatives ou Auger), les recombinaisons via un état rédox convenable au sein de l'électrolyte, les recombinaisons profondes par des pièges ou impuretés et les recombinaisons de surfaces. Nous reviendrons plus en détails sur ces deux derniers types de recombinaison par la suite. Toutefois, sous l'action du champ électrique créé par le gradient de potentiel dans la zone de charge d'espace, les électrons et les trous photogénérés se déplaceront en sens inverse dans la bande de conduction et la bande de valence. Cette séparation sera d'autant plus rapide et la durée avant la recombinaison d'autant plus grande que le gradient de potentiel dans la zone de charge d'espace sera important.

Considérons le cas d'un circuit fermé où l'électrode semiconductrice est contrôlée en potentiel par rapport à une référence dans l'électrolyte. En présence d'un couple rédox convenable au sein de l'électrolyte, il est possible de polariser l'électrode de manière à la placer en situation d'appauvrissement. Le champ électrique régnant au sein de la zone de charge d'espace permet alors de séparer les paires électron-trou photogénérées. Les porteurs majoritaires sont drainés vers le sein de l'électrode (et donc vers le circuit extérieur), alors que les porteurs minoritaires migrent vers la surface de l'électrode où ils pourront être transférés à l'électrolyte via des niveaux rédox accessibles. Il en résulte l'apparition d'un photocourant,  $i_{ph}$ , anodique pour un n-SC ou cathodique pour un p-SC. La figure A.3.9 présente un résumé de ces deux situations.

En principe, le photocourant apparaît dès que  $V > V_{BP}$  (respectivement  $V < V_{BP}$ ) pour un semiconducteur de type n (respectivement pour un semiconducteur de type p). Mais, en pratique, le photocourant ne devient mesurable qu'à un potentiel plus anodique (respectivement cathodique) pour un semiconducteur de type n (respectivement pour un semiconducteur de type p). Cette surtension par rapport au potentiel de bande plate est généralement appelée dans la littérature «onset potential» et est notée  $V_{onset}$ . Ce décalage peut s'expliquer principalement par un taux de recombinaisons de surface élevé qui prédomine à faible courbure de bande sur le transfert des porteurs minoritaires photogénérés vers l'électrolyte.

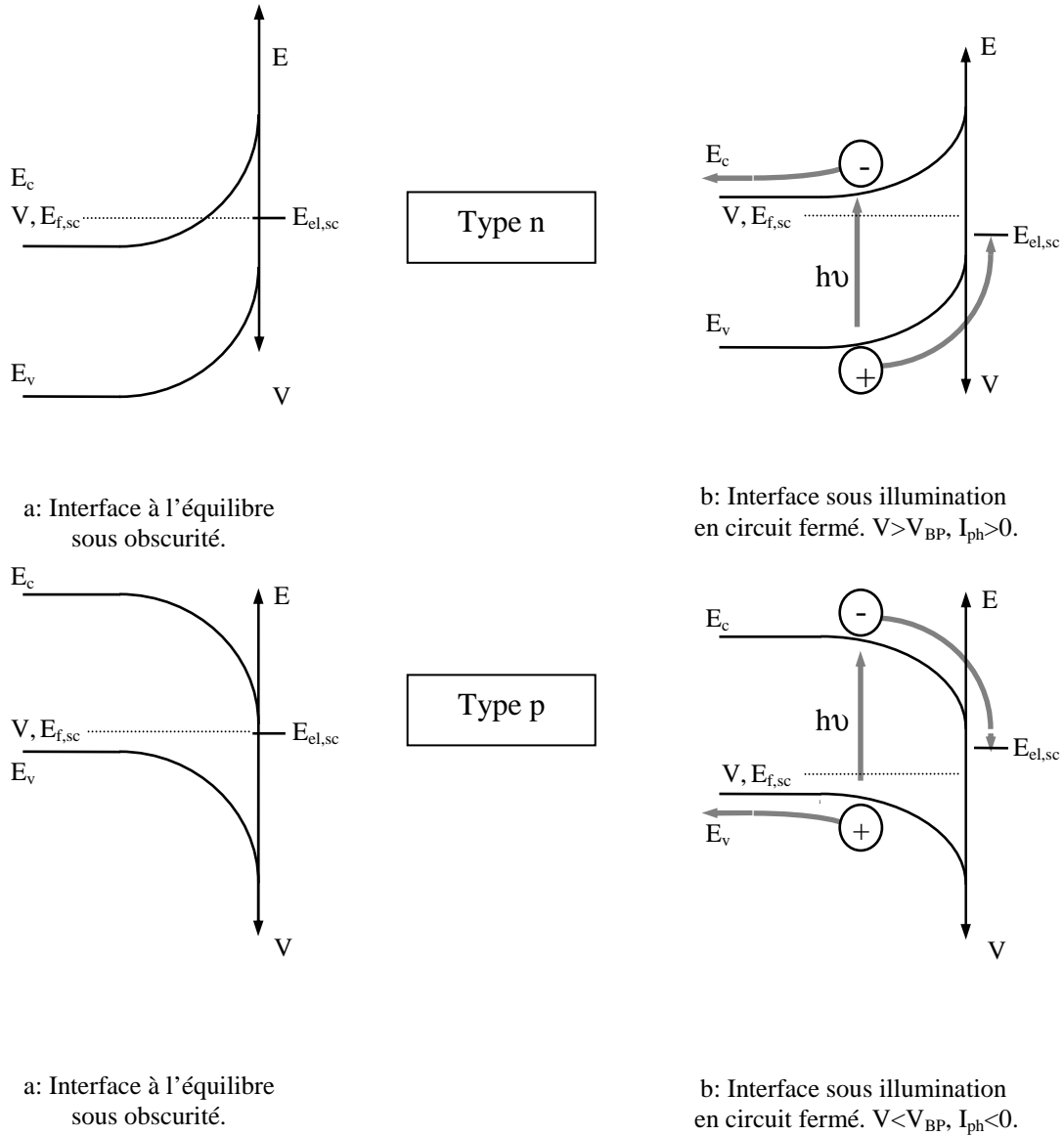


Figure A.3.9 : Représentation schématique de la génération du photocourant pour une interface n-SC/El et p-SC/El d'après Wouters [Wou96].

### 1.3.2.2. Description quantitative

#### 1.3.2.2.1. Expression du photocourant

Les paramètres mis en jeu lors des mesures photoélectrochimiques sont très nombreux et ne sont pas tous contrôlés. La mise au point d'un modèle décrivant les phénomènes de façon complète se révèle ainsi très délicate. Un premier modèle décrivant le comportement de l'interface  $SC_{idéal}/El$  sous éclaircissement a été proposé par Gärtner et Butler [Gär59, But77]. Ce modèle conduit à l'expression suivante du photocourant (noté  $I_{ph}$ ) :

$$I_{ph} = e \cdot \Phi_o \cdot \left( 1 - \frac{e^{-\alpha_\lambda \cdot W_{sc}}}{1 + \alpha_\lambda \cdot L_p} \right) \quad (E.A.3.8),$$

où  $e$  est la charge élémentaire de l'électron,  $\Phi_o$  le flux de photons incidents,  $\alpha_\lambda$  le coefficient d'absorption du matériau pour la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $L_p$  est la longueur de diffusion des

porteurs électroniques minoritaires et  $W_{SC}$  la profondeur de la région de charge d'espace. Cette dernière a pour expression :

$$W_{SC} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e.N_D}} \cdot \sqrt{V - V_{BP}} \quad (E.A.3.9),$$

avec  $N_D$ , la concentration en porteurs majoritaires,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\epsilon$  la constante diélectrique du matériau considéré.

D'autres auteurs <sup>[Rei78, Mac82, Mar84]</sup> ont essayé par la suite d'affiner le modèle de Gärtner en tenant compte notamment des recombinaisons de surface ou de volume, mais les paramètres dont dépendent ces modèles sont difficilement accessibles expérimentalement et leur utilisation pratique s'avère par conséquent délicate.

Certains paramètres pris en compte dans l'équation (E.A.3.8) dépendent fortement du matériau étudié, en effet,  $\alpha_\lambda$ ,  $L_p$  et  $N_D$  dépendent non seulement de la nature du matériau, mais aussi de sa structure métallurgique (présence de dislocations et de joints de grain, taille des grains et orientation cristallographique) <sup>[DiQ95]</sup>. Il en résulte qu'il n'est pas toujours aisé de comprendre quel phénomène est à l'origine d'une fluctuation du photocourant. Selon les grandeurs que l'on souhaite étudier, il est donc nécessaire de se placer dans des conditions où les autres grandeurs sont connues ou ne sont pas susceptibles de varier.

Le taux de paires électrons-trous générées pour une quantité de photons incidents donnée est appelé rendement quantique et a pour expression :

$$\eta = \left( 1 - \frac{e^{-\alpha_\lambda \cdot W_{SC}}}{1 + \alpha_\lambda \cdot L_p} \right) \quad (E.A.3.10).$$

Cette expression du rendement quantique traduit une distribution spatiale des charges créées par éclaircissement inhomogène. Dans les cas usuels, la profondeur de pénétration de la lumière ( $1/\alpha_\lambda$ ) est supérieure à  $W_{SC}$ . Toutes les espèces photogénérées ne sont donc pas soumises à l'action du champ électrique mais elles pourront contribuer à l'apparition du photocourant si leur longueur de diffusion  $L_p$  est suffisante pour leur écoulement dans la zone de charge d'espace. La figure A.3.10 présente un schéma résumant cette considération.

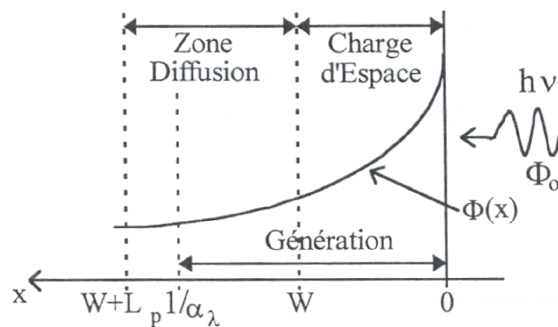


Figure A.3.10 : Représentation schématique de l'absorption de la lumière dans un semiconducteur et des zones pouvant participer à la génération du photocourant.

$\Phi(x) = \Phi_0 \times e^{-\alpha_\lambda x}$  est l'intensité du flux lumineux à la distance  $x$  de l'interface, d'après Antoni <sup>[Ant96]</sup>.

De plus, si la profondeur de pénétration de la lumière,  $(1/\alpha_\lambda)$ , est grande devant  $W_{SC}$  et  $L_p$ , l'équation (E.A.3.8) peut être linéarisée :

$$I_{ph} = e \cdot \Phi_o \cdot \alpha_\lambda \cdot W_{SC} = e \cdot \Phi_o \cdot \alpha_\lambda \cdot \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_o}{e \cdot N_D}} \cdot \sqrt{V - V_{BP}} \quad (E.A.3.11).$$

#### 1.3.2.2.2. Influence du potentiel appliqué

A partir du tracé des photocaractéristiques en potentiel  $I_{ph}(V)$ , en lumière monochromatique,  $\alpha_\lambda$  étant constant, et de l'équation (E.A.3.11), la courbe  $I_{ph}^2 = f(V)$  peut être déduite et doit être une droite dont l'extrapolation à  $I_{ph}^2 = 0$  fournit la valeur de  $V_{BP}$ . Cependant, compte tenu des hypothèses faites pour obtenir les équations (E.A.3.8) et (E.A.3.11), la linéarité de  $I_{ph}^2(V)$  n'est que très rarement observée expérimentalement, et la valeur du potentiel d'apparition du photocourant est généralement prise comme valeur de  $V_{BP}$ .

#### 1.3.2.2.3. Influence de l'énergie du faisceau monochromatique incident

Le coefficient d'absorption  $\alpha_\lambda$  d'un matériau cristallin varie avec l'énergie du photon incident selon l'équation :

$$\alpha_\lambda = A \cdot \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (E.A.3.12),$$

où  $n = 0,5$  dans le cas de transitions directes permises de la bande de valence à la bande de conduction, et  $n = 2$  dans le cas de transitions indirectes permises de la bande de valence à la bande de conduction<sup>2</sup>.

Le tracé des photocaractéristiques en énergie,  $I_{ph} = f(h\nu)$ , à un potentiel fixé  $V$ , permet de déduire des équations (E.A.3.11) et (E.A.3.12) :

$$(I_{ph} \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}} = (e \cdot \Phi_o \cdot W_{SC} \cdot A)^{\frac{1}{n}} \cdot (h\nu - E_g) \quad (E.A.3.13).$$

Il est alors possible, si le graphe  $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$  est linéaire d'obtenir par extrapolation à  $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = 0$  la valeur de  $E_g$ , et de déterminer la nature de la transition observée, directe ou indirecte, caractéristique du matériau.

### 1.3.3. L'interface réelle couche d'oxyde/électrolyte

Le cas qui vient d'être considéré correspond à un semiconducteur monocristallin et exempt de défauts. Le cas d'une couche d'oxyde réelle est relativement différent et ce paragraphe fait le point sur ces différences.

La couche d'oxyde est polycristalline et contient des défauts structuraux tel que des dislocations ou des porosités par exemple. Comme cela a été évoqué précédemment, la présence de ces défauts va entraîner des variations spatiales des grandeurs  $\alpha_\lambda$ ,  $L_p$  et  $N_D$  et donc des fluctuations du photocourant sur un échantillon donné. De plus ces défauts présents

---

<sup>2</sup> Les valeurs 0,5 et 2 attribuées au paramètre  $n$  sont issues de règles de sélection quantiques non abordées ici.



dans le volume du semiconducteur vont se comporter comme des états localisés dans le gap [Lan84], qui jouent le rôle de centres de recombinaison [Bro84] pour les porteurs de charge et diminuent le rendement quantique. La présence de ces recombinaisons de volume modifiera donc la réponse photoélectrochimique. La surface de la couche d'oxyde est, elle aussi, fortement perturbée, et les défauts de surface vont eux aussi jouer le rôle de centre de recombinaison.

Ces deux différents types de recombinaison n'ont pas la même influence sur l'allure de la photocaractéristique en potentiel. En effet, d'après le modèle de Marfaing [Mar84], les recombinaisons profondes jouent sur la croissance du photocourant avec le potentiel alors que les recombinaisons de surface influent sur la surtension d'apparition du photocourant, comme le montre la figure A.3.11.

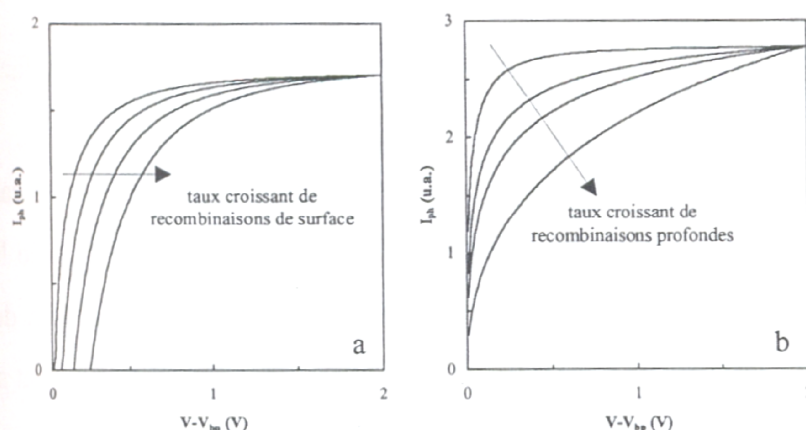


Figure A.3.11 : Allures typiques de photocaractéristiques calculées [Mar84], normalisées au maximum de  $I_{ph}$ , pour un n-SC, (a) pour des taux de recombinaison de surface variables et (b) pour des taux de recombinaisons profondes variables, d'après Wouters [Wou96].

Dans le cas des recombinaisons de surface, plusieurs auteurs confirment les résultats prévus par le modèle de Marfaing, mais ont constaté en plus de la surtension d'apparition du photocourant, un effet des recombinaisons de surface sur l'amplitude de ce dernier [McM92a, McM92b, Hut96].

## 2. Dispositifs de caractérisation photoélectrochimique

### 2.1. Macrophotoélectrochimie (PEC)

#### 2.1.1. Cellule photoélectrochimique

Cette cellule est constituée :

- d'un anneau en PVC qui permet son montage sur le banc optique,
- d'une fenêtre inférieure, qui devant être traversée par le faisceau optique, a été réalisée en quartz, ce qui autorise les mesures photo-électrochimiques pour  $\lambda > 200\text{nm}$ ,
- d'un corps de cellule à double enveloppe qui autorise la circulation d'un liquide caloporteur (mesures thermostatées),

- d'un couvercle comprenant cinq rodages coniques qui recevront les électrodes, la canne de dégazage de l'électrolyte et la sonde de température.

### 2.1.2. Electrodes

Le montage électrique est un montage potentiostatique à trois électrodes :

- une électrode de référence au calomel saturé notée ECS,
- une électrode auxiliaire en platine,
- l'électrode de travail constituée d'une couche d'oxyde.

Pour utiliser la couche d'oxyde comme électrode de travail, un porte-échantillon usiné en PCTFE, matière inerte chimiquement dans l'électrolyte, est utilisé. Ce porte échantillon est constitué de deux parties : dans la partie femelle, on place d'abord un joint plat en téflon puis l'échantillon dont une face a été polie pour assurer le contact électrique arrière. La partie femelle est alors vissée sur la partie mâle jusqu'à ce que le contact électrique soit effectué (via une vis en laiton et un fil de cuivre) et que l'étanchéité soit assurée au niveau de la fenêtre qui recevra le faisceau optique. Par la suite, grâce à un embout prévu à cet effet, on peut positionner le porte échantillon dans le rodage central du couvercle de la cellule photoélectrochimique.

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , amenée à un pH de 8 par l'ajout d'une solution de  $\text{NaOH}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , afin de se trouver dans une gamme de pH où les oxydes susceptibles de s'être formés sont stables.

### 2.1.3. Dispositif de mesure par PEC

Le montage optique (figure A.3.12) permettant l'illumination de l'échantillon comprend, outre divers diaphragmes, miroirs et lentilles (en quartz), les éléments suivants :

- une lampe à arc xénon (LAX 1000, Muller GmbH), source lumineuse polychromatique dont le spectre d'émission s'étend du proche ultraviolet ( $\lambda > 200 \text{ nm}$ ) au proche infrarouge,
- un monochromateur à réseaux (PAR 1235, EG&G), permettant de sélectionner une fenêtre de longueur d'onde de largeur inférieure à  $2 \text{ nm}$  (puissance en sortie : environ  $20 \mu\text{W.cm}^{-2}$  à  $360 \text{ nm}$ ),
- un hacheur mécanique (PAR 197, EG&G), qui permet la modulation du faisceau lumineux à une fréquence choisie par l'utilisateur (entre  $15 \text{ Hz}$  et  $3 \text{ kHz}$ ).

La mesure des photocourants est faite avec un montage électrochimique classique, qui utilise un éclairage modulé et la technique de détection synchrone pour séparer le photocourant du courant électrochimique global. Ce montage comprend :

- un potentiostat (IMT101/DEA332, Radiometer Analytical Chemistry),

- une détection synchrone double phase (PAR 5208, EG&G) : l'entrée-signal de celle-ci est connectée à la sortie en courant du potentiostat et son entrée-référence à la sortie de synchronisation du hacheur; la détection synchrone donne la mesure de l'amplitude et la phase (donc le signe) du photocourant.

A l'exception de la lampe Xénon et du hacheur, tous les instruments sont sous le contrôle d'un logiciel spécifique développé au LEPMI.

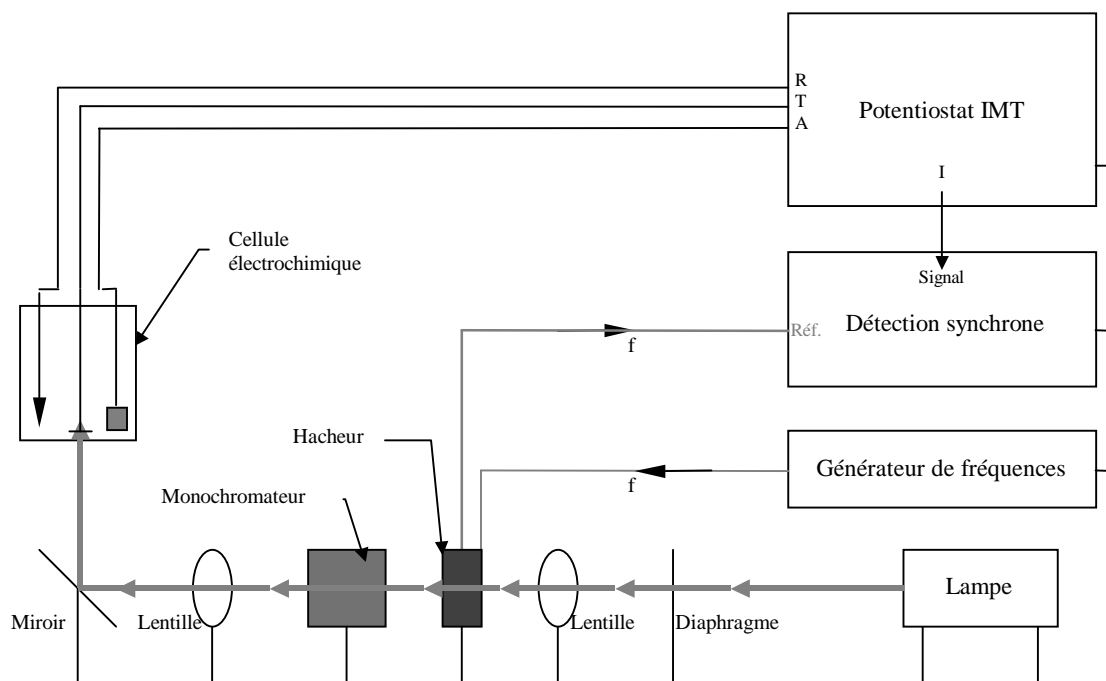


Figure A.3.12 : Représentation schématique du montage de PEC, d'après Wouters [Wou96].

#### 2.1.4. Protocole expérimental

Une fois les électrodes en place dans la cellule montée sur son support, la position de celle-ci est réglée longitudinalement et transversalement par rapport au banc optique, de façon à ce que le faisceau optique éclaire, de manière reproductible, toute la surface de l'échantillon, toujours placé à la même distance de la fenêtre de quartz dans la cellule. L'évolution du photocourant ( $I_{ph}$ ) peut alors être mesurée en fonction :

- du potentiel  $V$ , imposé à l'électrode de travail :  $I_{ph} = f(V_{V/ECS})$ , la longueur d'onde  $\lambda$  et la fréquence de modulation  $f$ , de l'éclairement étant fixées,
- de la longueur d'onde de la lumière :  $I_{ph} = f(\lambda)$ ,  $V$  et  $f$  étant fixés.

Lors de la mesure de la dépendance en énergie du photocourant, les valeurs brutes de mesure de  $I_{ph}(\lambda)$  doivent être ramenées à un même flux de photons incident quelle que soit la longueur d'onde considérée. Pour cela, le flux  $\phi_0(\lambda)$  est mesuré en valeurs relatives, à l'aide d'une photodiode Hamamatsu de sensibilité spectrale connue et placée au même endroit que l'échantillon.

## 2.2. Microphotoélectrochimie (MPEC)

La cellule électrochimique, l'électrolyte et les électrodes sont identiques à ceux utilisés en PEC, hormis l'électrode de référence qui est dans ce cas une électrode au sulfate mercurieux (MSE).

### 2.2.1. Dispositif expérimental

La figure A.3.13 est une représentation schématique du dispositif permettant de distinguer les différents éléments qui le composent.

La tête laser est un modèle Innova 90C-A6 de Coherent à l'argon. Elle permet l'obtention de faisceaux monochromatiques gaussiens de différentes longueurs d'onde dans l'ultraviolet ou dans le visible. L'énergie du faisceau étant une fonction de la longueur d'onde ( $E = hc/\lambda$ ), le panel de longueurs d'onde disponibles va permettre de photogénérer des paires électron-trou dans un certain nombre de semiconducteurs. Le tableau A.3.1 indique les longueurs d'onde accessibles, les énergies correspondantes et les puissances disponibles pour ces longueurs d'onde.

Le chopper (optic light modulator) permet de hacher le faisceau laser à une fréquence de 21 Hz. Il est relié à la détection synchrone ce qui permet à celle-ci de faire la différence entre les mesures sous illumination et à l'obscurité et donc de mesurer le photocourant.

Les différents miroirs présents sur le banc optique permettent simplement de diriger le faisceau laser vers le microscope. Ils n'absorbent ni dans l'UV, ni dans le visible, afin de ne pas avoir de perte de puissance le long du trajet optique.

Le beam expander permet de multiplier par trois la taille du spot laser, ce qui a deux avantages, cela facilite le réglage de l'arrivée du faisceau laser sur le microscope et permet une meilleure focalisation du laser à travers les objectifs.

Le microscope à platine inversée contient une lame semi-transparente à 45°. Il permet à la fois d'orienter le faisceau laser vers les objectifs pour permettre sa focalisation, mais aussi de diriger une part du rayonnement vers la caméra CCD.

La caméra CCD permet de réaliser une image optique de l'échantillon d'une part, mais aussi de visualiser la forme du spot laser sur l'échantillon. Elle joue donc un rôle dans le réglage de la direction du faisceau laser à l'entrée du microscope.

La platine micrométrique (microscope stage two axes) permet le déplacement de la cellule électrochimique, et donc de l'échantillon, par rapport au spot laser. La précision de ses déplacements est de 100 nm.

Le contrôleur de position (positioning system) permet le pilotage de la platine micrométrique, il est asservi par le logiciel d'acquisition.

La cellule électrochimique à trois électrodes contient un électrolyte support pour permettre la circulation du courant, une électrode de travail, constituée de l'échantillon et d'un porte échantillon permettant la prise du contact ohmique, une électrode de référence au sulfate

mercureux (MSE) et une contre électrode en platine. Elle est reliée au potentiostat, lui-même piloté par le logiciel d'acquisition.

Le potentiostat permet d'imposer une polarisation entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Il permet aussi de mesurer le courant stationnaire entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ce courant étant composé du courant d'obscurité et du photocourant, en reliant la sortie courant du potentiostat à la détection synchrone, il est possible de séparer, par la technique de «lock in», ces deux composantes et ainsi mesurer le photocourant.

La détection synchrone est reliée au chopper et au potentiostat et permet donc la mesure de l'amplitude du photocourant et de sa phase. Elle est pilotée par le logiciel d'acquisition.

Le logiciel d'acquisition a été développé au SIMAP et permet le pilotage de tous les éléments du montage, hormis la tête laser. Une fois les conditions dans lesquelles on désire réaliser l'expérience saisies, il permet l'acquisition en temps réel des images en photocourant.

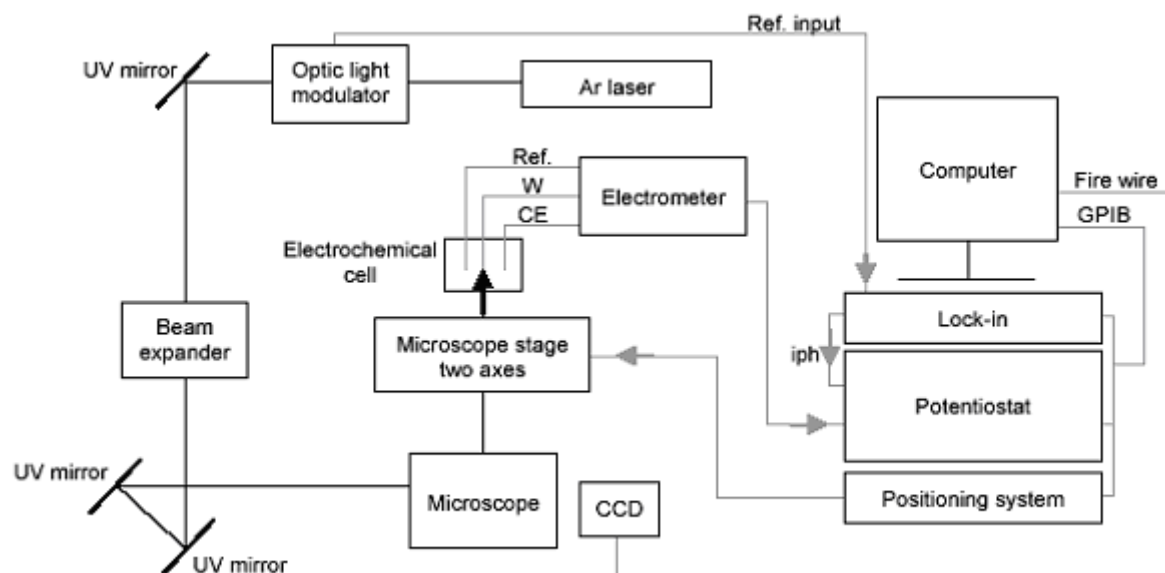


Figure A.3.13 : Représentation schématique du montage de MPEC réalisé au SIMAP, d'après Wouters *et al.* [Wou04a, Wou07].

### 2.2.2. Résultats et résolution accessibles

La résolution latérale accessible dépend de la longueur d'onde et est de l'ordre de 500 nm [Mar04]. L'échantillon constitue l'électrode de travail d'une cellule électrochimique classique à trois électrodes. Il est polarisé par rapport à une référence dans l'électrolyte à l'aide d'un potentiostat, afin d'imposer le sens de circulation du courant. Cet échantillon d'oxyde est illuminé à l'aide d'un faisceau laser focalisé à travers un objectif de microscope. Le photocourant généré sur la zone illuminée de l'échantillon peut alors être enregistré. En déplaçant l'échantillon par rapport au faisceau laser à l'aide d'une platine micrométrique, une image en photocourant de la couche d'oxyde balayée est réalisée. Ces images peuvent être réalisées à différents grossissements, longueurs d'onde, ou potentiels.

$\lambda$ en nm	E en eV	P en mW
514	2,41	3950
501,7	2,47	8150
496,5	2,50	1350
488	2,54	3500
476,5	2,60	1500
472,7	2,63	500
465,5	2,67	310
457,9	2,71	750
454,5	2,73	160
363,8	3,41	488
351,4	3,53	520
351,1	3,54	200
335,8	3,70	80
334,4	3,71	137
333,6	3,72	100

Tableau A.3.1: Longueurs d'onde accessibles avec le laser Coherent argon Innova 90C-A6.



*Annexe 4 : Réalisations et caractérisations  
d'échantillons de référence*



## 1. Echantillon de référence utilisé en PEC

La réalisation d'un échantillon de référence dans le cadre de l'étude réalisée par PEC a pour objectif de mesurer le gap de l'oxyde  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ainsi que de caractériser ces propriétés semiconductrices. L'échantillon doit nécessairement se présenter sous la forme d'une couche d'oxyde sur un substrat métallique et a été réalisé par oxydation thermique.

### 1.1. Protocole expérimental

Une plaquette d'alliage Ni-30Cr brut de coulée, dont la composition figure au paragraphe 1.1. du chapitre 2 a été polie suivant la procédure décrite au paragraphe 1.2 de ce même chapitre. cet échantillon a ensuite été oxydé sous air à 900 °C durant trois heures puis trempé à l'air.

### 1.2. Caractérisation

La couche d'oxyde formée sur cet échantillon a une épaisseur de l'ordre la centaine de nanomètre et a été caractérisée par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure A.4.1 et montre que la couche d'oxyde formée est composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

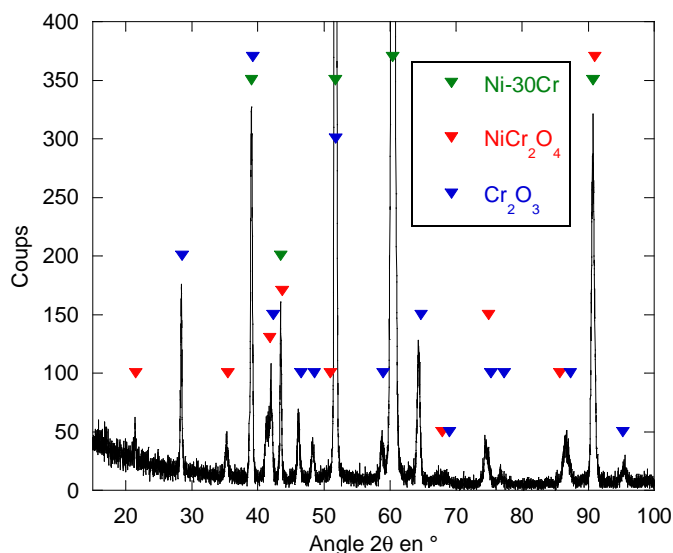


Figure A.4.1 : Diffractogramme réalisé en mode  $\theta/2\theta$  sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr oxydé durant 3 heures à 900 °C sous air, mettant en évidence la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  au sein de la couche d'oxyde (fiches JCPDS n° 38-1479 et 01-075-1728).

## 2. Echantillons de référence utilisés en XPS

L'utilisation d'échantillons de références dans le cadre de l'étude réalisée par XPS à pour objectifs d'obtenir expérimentalement les paramètres de décomposition des niveaux de cœur  $2p^{3/2}$  du chrome et du nickel et 1s de l'oxygène, des principaux composés susceptibles de constituer la couche d'oxyde se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu de type primaire. Les oxydes ou hydroxydes de fer n'ont pas été étudié en raison de l'utilisation de l'aluminium comme source de rayons X, entraînant une superposition de la raie Auger  $L_3M_{23}L_{45}$  du nickel au niveau énergétique  $2p^{3/2}$  du fer [Mac04a].

## 2.1. Réalisation d'un échantillon d'hydroxyde de nickel

### 2.1.1. Protocole expérimental

Une plaquette de nickel pur, fournie par la société Eramet, a été polie suivant la procédure décrite au paragraphe 1.2 du chapitre 2. Cet échantillon constitue l'électrode de travail d'un montage potentiostatique à trois électrodes, une électrode au calomel saturé étant utilisée comme référence et un panier de platine comme contre électrode.

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de  $\text{NiSO}_4$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  amené à un pH de 12 par l'ajout d'une solution de  $\text{NaOH}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cet électrolyte est porté à une température de  $90^\circ\text{C}$ . Ces valeurs de concentration en cations de nickel et de température permettent d'augmenter de manière notable la gamme de pH dans laquelle  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  est le solide thermodynamiquement stable [Pou63, Chi04].

Pour qu'un échantillon puisse être utilisé comme référence lors d'analyses par XPS, l'épaisseur de la couche d'oxyde ou d'hydroxydes formée doit être supérieure à 10 nm, afin de s'affranchir d'une contribution du substrat susceptible de parasiter le spectre. Afin de favoriser la cinétique de croissance de l'hydroxyde de nickel, un bullage permanent d'oxygène pur, sous une pression de un bar, est réalisé dans le volume de l'électrolyte. Dans ces conditions, le potentiel d'abandon mesuré est de  $-200 \text{ mV/ECS}$ .

L'électrode de travail a été polarisée anodiquement de 100 mV par rapport au potentiel d'abandon pendant une durée de 24 heures.

### 2.1.2. Caractérisation

La couche d'hydroxyde formée sur cet échantillon est trop fine pour obtenir un diffractogramme exploitable par DRX sous incidence rasante. Toutefois, la décomposition du niveau de cœur  $2p^{3/2}$  du nickel (figure 3.27 (a)) permet de montrer que le pic principal associé au nickel métallique n'est pas observé. De plus, les paramètres de décomposition mis en évidence sur ce niveau énergétique (tableau 3.1) sont en très bon accord avec les paramètres publiés par Mansour [Man96a] concernant  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ .

## 2.2. Réalisation d'un échantillon de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

### 2.2.1. Protocole expérimental

Une plaquette d'alliage Ni-30Cr brut de coulée, dont la composition figure au paragraphe 1.1, a été écroui à 40 % par laminage puis a subi un recuit sous vide durant 15 heures à  $900^\circ\text{C}$ , suivi d'une trempe sous hélium. Ce traitement thermomécanique ayant pour objectif de favoriser la formation d'une couche d'oxyde unique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Tsa96, Dag97] lors du traitement d'oxydation. Cet échantillon a été poli suivant la procédure décrite au paragraphe 1.2 du chapitre 2, puis oxydé sous  $\text{O}_2$  à  $900^\circ\text{C}$  durant six heures et refroidi sous argon.

### 2.2.2. Caractérisation

La couche d'oxyde formée sur cet échantillon a une épaisseur de l'ordre de 200 nm et a été caractérisée par DRX sous incidence rasante. Le diffractogramme obtenu est présenté

sur la figure A.4.2 et montre que la couche d'oxyde formée est uniquement composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

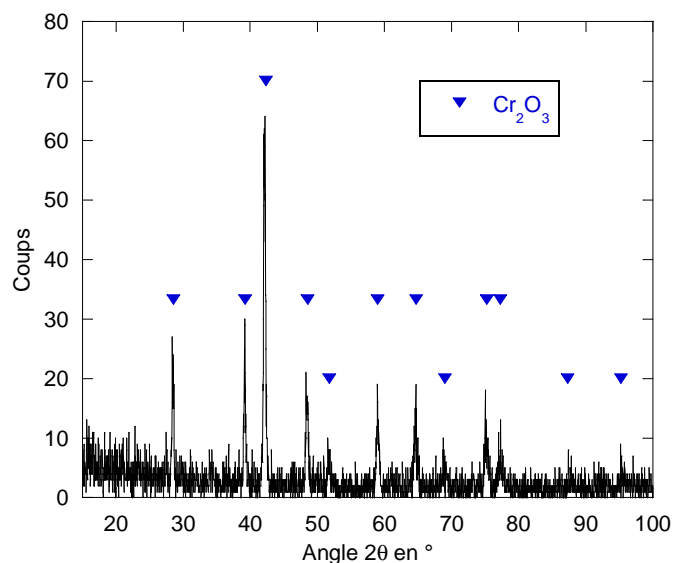


Figure A.4.2 : Diffractogramme réalisé sous une incidence de  $1^\circ$  sur un échantillon d'alliage Ni-30Cr traité thermomécaniquement puis oxydé durant 6 heures à  $900^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ , mettant en évidence la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  au sein de la couche d'oxyde (fiche JCPDS n° 38-1479).

### 2.3. Caractérisation d'un échantillon de $\text{NiCr}_2\text{O}_4$

L'échantillon utilisé est une poudre de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  commercialisée par la société Sigma-Aldrich. Cette poudre a été caractérisée par DRX en mode  $\theta/2\theta$ . Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure A.4.3 et montre que cette poudre est bien constituée de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

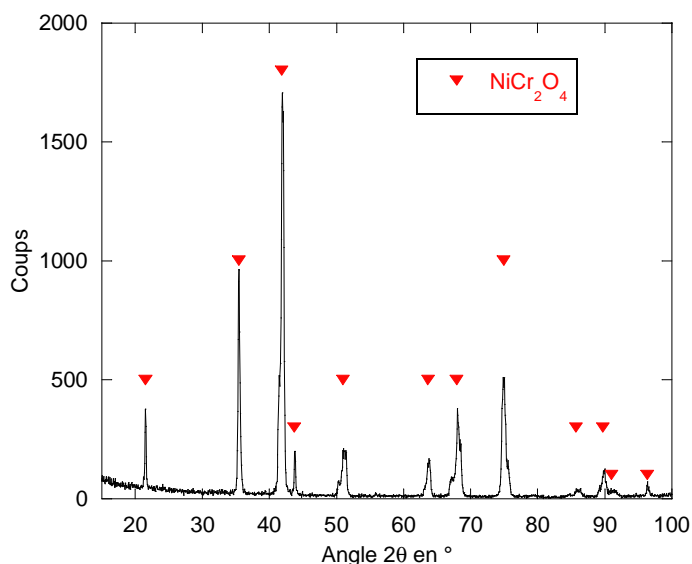


Figure A.4.3 : Diffractogramme réalisée en mode  $\theta/2\theta$  sur une poudre commercialisée par la société Sigma-Aldrich montrant que celle-ci est constituée de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (fiche JCPDS 01-075-1728).

### 3. Echantillons de référence utilisés lors des analyses par NRA

L'utilisation d'échantillons de référence de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dans le cadre de l'étude des épaisseurs de couche d'oxyde par NRA présente deux objectifs.

Ces échantillons permettent en premier lieu d'étalonner l'échelle en énergie du spectre par rapport aux canaux du détecteur. Un exemple de spectre obtenu sur un échantillon de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est présenté sur la figure A.4.4. Trois pics apparaissent sur ce spectre, dont deux correspondent aux protons émis par les réactions nucléaires liées à l'oxygène de masse 16,  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$  (1258 keV) et  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$  (2135 keV), et un à ceux émis par la réaction nucléaire résultant de l'interaction entre les deutons incidents et le carbone de contamination de masse 12,  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)^{13}\text{C}$  (2759 keV). L'énergie des protons émis par ces trois réactions, ainsi que la perte d'énergie résultant de la traverser de l'écran couvrant le détecteur sont connues <sup>[Tro02, Ber05]</sup> et permettent l'étalonnage en énergie du spectre.

Le dosage de l'oxygène par NRA est réalisé dans le cadre de ces travaux à partir du pic associé aux protons produits par la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$  (réaction (E.2.1) du chapitre 2) et détectés sous un angle d'incidence de  $150^\circ$ . Cette réaction a été préférée à la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$  car son rendement de production de protons est plus élevé <sup>[Ber05]</sup>, l'incertitude sur la détermination de l'aire du pic s'en trouvant minimisée. Cette aire est calculé à l'aide du logiciel SIMNRA, celui-ci permettant de plus le calcul de la quantité d'oxygène correspondante, à condition de connaître la section efficace de la réaction considérée dans les conditions expérimentales mises en œuvre. Or, plusieurs valeurs de cette section efficace ont été publiées dans la littérature <sup>[Ams67, Jia03, Gur04]</sup>, conduisant à des variations significatives sur les résultats de quantification. Un moyen de s'affranchir de l'erreur systématique, sur le dosage de l'oxygène, liée au choix d'une de ces sections efficaces, est de réaliser un étalonnage de l'aire du pic mesuré, associé à la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$ , à partir d'échantillons de référence dont l'épaisseur de la couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est connue <sup>[Ams78a, Ams78b]</sup>.

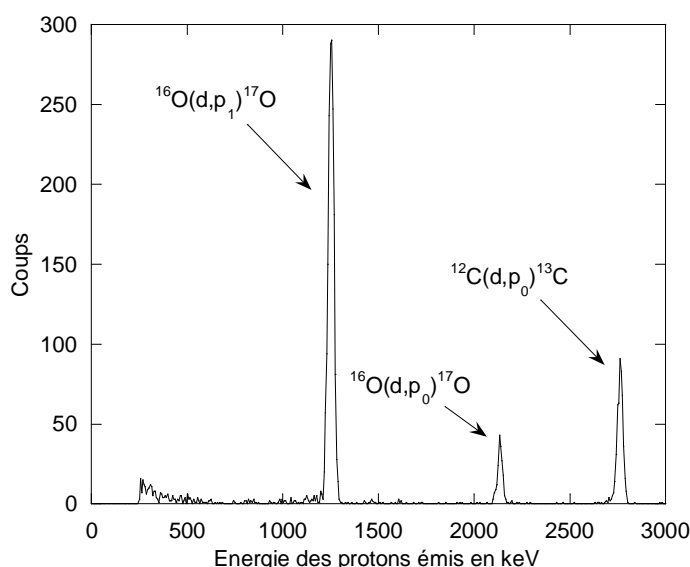


Figure A.4.4 : Spectre obtenu par NRA, pour une énergie des deutons incidents de 900 keV, sur une couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  contenant une quantité d'oxygène de  $(1,68 \pm 0,22) \times 10^{17} \text{ at(O).cm}^{-2}$ , le détecteur étant recouvert d'un écran de mylar de  $12 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

### 3.1. Réalisation d'échantillons de référence de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 3.1.1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental mis en œuvre pour la réalisation d'échantillons de référence de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> d'épaisseurs connues, par oxydation anodique de tantale pur, a été développé par Amsel *et al.* [Ams78a, Ams78b], dans l'objectif de réaliser des échantillons de référence pour le dosage de l'oxygène par NRA.

Des plaquettes de tantale pur à 99,9999%, fournies par la société Goodfellow, sont polies suivant la procédure décrite au paragraphe 1.2 du chapitre 2. Une plaquette est placée dans le porte échantillon décrit au paragraphe 2.1.2 de l'annexe 3, permettant d'obtenir une électrode de tantale d'une surface de  $(0,79 \pm 0,08) \text{ cm}^2$ .

Cette électrode de tantale constitue l'électrode de travail d'un montage galvanostatique dont la contre électrode est une plaque de platine parallèle à l'électrode de tantale. L'électrolyte utilisé est une solution de citrate de diammonium à 5% en poids tamponnée à un pH de 6 par ajout d'ammoniaque et thermostatée à une température de  $(22,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ .

Une densité de courant de  $(1,00 \pm 0,13) \text{ mA.cm}^{-2}$  est imposée à travers la cellule, la différence de potentiel entre les deux électrodes étant mesurée à l'aide d'un voltmètre. La couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formée joue le rôle d'un condensateur plan, le rapport entre la différence de potentiel à ses bornes ( $\Delta V$ ) et son épaisseur ( $e$ ) est constant et égal au champ électrique ( $E$ ), qui ne dépend que de la densité de courant ( $i$ ) et de la température ( $T$ ) [Ams78a, Ams78b] :

$$E(i,T) = \frac{\Delta V}{e} \quad (\text{E.A.4.1}).$$

La quantité d'atomes d'oxygène par unité de surface ( $q$ ), correspondant à l'épaisseur de la couche d'oxyde formée, peut être déduite de la relation (E.A.4.1) par l'expression :

$$q = \frac{5 \times e \times \rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \times N_A}{M_{\text{Ta}_2\text{O}_5}} = \frac{5 \times \Delta V \times \rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \times N_A}{E(i,T) \times M_{\text{Ta}_2\text{O}_5}} = g(i,T) \times \Delta V \quad (\text{E.A.4.2}),$$

où  $N_A$  représente le nombre d'Avogadro,  $\rho$  et  $M$  sont respectivement la masse volumique et la masse molaire de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et  $g(i,T)$  est le facteur de proportionnalité entre la différence de potentiel mesurée et l'épaisseur de la couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, exprimée en nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface.

Dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, la valeur de  $g(i,T)$  a été mesurée par Amsel *et al.* [Ams78a] et est égale à  $(8,73 \pm 0,07) \times 10^{15} \text{ at(O).cm}^{-2}.\text{V}^{-1}$ .

#### 3.1.2. Echantillons réalisés

Quatre échantillons de référence de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été réalisés par oxydation anodique de plaquettes de tantale à partir du protocole présenté au paragraphe précédent. En plus des échantillons préparés dans le cadre de ces travaux, deux références supplémentaires ont été réalisées suivant un protocole similaire par P. Trocellier, au Service de Recherche en

Métallurgie Physique (SRMP) du CEA de Saclay. Les caractéristiques de ces six échantillons sont présentées dans le tableau A.4.1.

Différences de potentiel mesurées (en V)	Epaisseurs de la couche de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (en nm)	Quantités d'atomes d'oxygène correspondantes (en at(O).cm <sup>-2</sup> .V <sup>-1</sup> )
3,45	(5,4 ± 0,7)	(30 ± 4) × 10 <sup>15</sup>
6,68	(10,4 ± 1,4)	(58 ± 8) × 10 <sup>15</sup>
12,82	(20 ± 3)	(112 ± 15) × 10 <sup>15</sup>
19,24	(30 ± 4)	(168 ± 22) × 10 <sup>15</sup>
échantillon fourni par P. Trocellier	(63 ± 3)	(353 ± 15) × 10 <sup>15</sup>
échantillon fourni par P. Trocellier	(109 ± 5)	(611 ± 25) × 10 <sup>15</sup>

Tableau A.4.1 : Caractéristiques des échantillons de références de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> réalisés par oxydation anodique de tantale, soit dans le cadre de ces travaux, soit dans le cadre des travaux menés par P. Trocellier.

### 3.2. Etalonnage du dosage de l'oxygène par NRA

Les échantillons de référence décrits précédemment ont été analysés par NRA, les spectres obtenus étant similaires à celui présenté sur la figure A.4.4. Le pic associé à la réaction <sup>16</sup>O(d,p<sub>1</sub>)<sup>17</sup>O a été quantifié à l'aide du logiciel SIMNRA en utilisant la section efficace mesurée par Amsel *et al.* [Ams67]. La figure A.4.5 présente la quantité d'oxygène par unité de surface contenue dans les échantillons de référence en fonction des résultats de quantification obtenus à l'aide de SIMNRA.

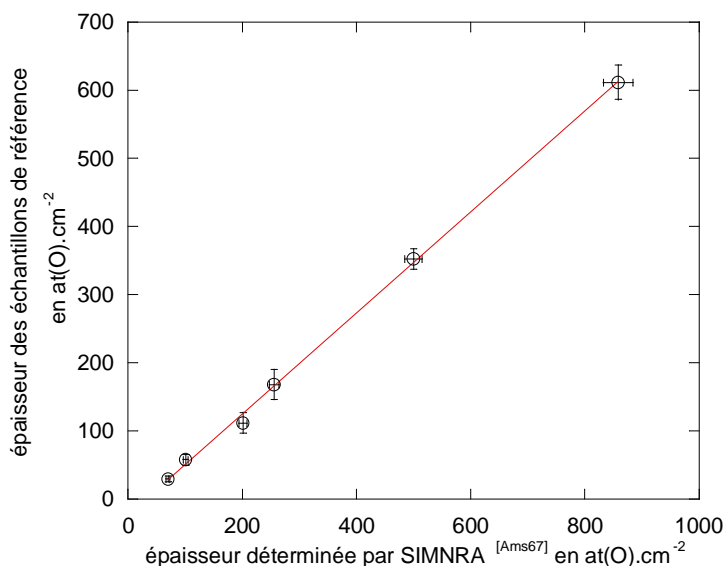


Figure A.4.5 : Etalonnage, à partir d'échantillons de référence de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, des quantités d'oxygène par unité de surface, déterminées par l'analyse de spectres obtenus par NRA, pour une énergie des deutons incidents de 900 keV, à l'aide du logiciel SIMNRA et de la section efficace de la réaction <sup>16</sup>O(d,p<sub>1</sub>)<sup>17</sup>O publiée par Amsel *et al.* [Ams67].

La bonne linéarité (coefficient de régression linéaire de 0,99944) de la relation liant ces deux quantités permet l'étalonnage des résultats de quantification obtenus lors de l'exploitation des spectres à l'aide du logiciel, suivant l'expression :

$$q=(0,74\pm0,07)\times q_{SIMNRA} \quad (\text{E.A.4.3}),$$

où  $q_{SIMNRA}$  représente la quantité déterminée à l'aide du logiciel et de la section efficace publiée par Amsel *et al.* <sup>[Ams67]</sup>.

*Annexe 5 : Paramètres de décomposition  
utilisés dans le cadre des analyses par XPS*



### 1. Données préliminaires concernant la décomposition des spectres obtenus par XPS

Composés	El de PP (en eV)	Largeurs à mi-hauteur de PP (en eV)	El de PS (en eV)	Largeurs à mi-hauteur de PS (en eV)	$I_{PS}/I_{PP}^1$	El du niveau C 1s (en eV)	Références
Ni <sup>0</sup>	852,6	1,3	858,3	3,5	0,15	285,0	[Mac04a]
NiO	PP1 : 853,8 PP2 : 855,8	2,1 2,8	860,8	4,0	0,99 0,70	285,0	
Ni(OH) <sub>2</sub>	de 855,2 à 856,9	de 2,9 à 4,0	de 861 à 862,7	de 3,2 à 4,0	0,30	285,0	
β-Ni(OH) <sub>2</sub>	856,2	2,8	861,8	3,8	$\approx 0,3^2$	285,0	[Man96a]
α-Ni(OH) <sub>2</sub>	855,5	2,2	861,2	3,0	$\approx 0,3$	285,0	[Man96b]
Ni(OH) <sub>2</sub> , 0,2 H <sub>2</sub> O	855,9	2,5	861,7	3,5	$\approx 0,3$	285,0	[Man96c]
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	de 856,0 à 856,5	de 4,3 à 4,5	de 861,4 à 861,7	$\approx 4,5$	de 0,71 à 0,74	non précisée	[Len86] [LeC89] [Slo99]
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\approx 856,0$	$\approx 2$	$\approx 861,7$	$\approx 3,5$	$\approx 0,5$	285,0	[Bie04]
Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	855,9	-	861,2	-	0,69	non précisée	[Len86]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	de 854,7 à 855,4	3,5	de 861,2 à 861,7	-	0,5	285,0	[McI75], [McI77] [Len86]
Ni <sup>0</sup>	852,6	$\approx 1,2$	858,6	2,5	$\approx 0,1$	285,0	[Gro06]
Ni <sup>0</sup>	852,6	1,3	858,7	3,5	0,09	285,0	ces travaux <sup>3</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	856,2	2,3	861,9	3,9	0,28	285,0	ces travaux
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	856,2	3,4	861,7	4,3	0,65	285,0	ces travaux

Tableau A.5.1 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 2p<sub>3/2</sub> du nickel, issus de la littérature ou mesurés sur des échantillons de références dans le cadre de cette étude.

<sup>1</sup> La notation  $I_{PS}/I_{PP}$  réfère au rapport de hauteur entre le pic principal et le pic satellite pour les différents composés.

<sup>2</sup> Les données indiquées en italiques ne sont pas précisées dans la référence bibliographique citée, toutefois le spectre expérimental est quant à lui publié et ces données, approximatives, sont issues de l'exploitation manuelle du spectre.

<sup>3</sup> L'indication « ces travaux » réfère à des paramètres de décomposition obtenus à partir d'échantillons de référence, dont le mode de préparation ou la caractérisation par une autre technique expérimentale, s'il y a lieu, sont présentés en annexe 4. Les spectres obtenus par XPS, relatifs à ces échantillons, sont présentés et discutés au paragraphe 2.2.1.2.

Composés	El du pic 1 (LMH) (en eV)	El du pic 2 (LMH) (en eV)	El du pic 3 (LMH) <sup>4</sup> (en eV)	I <sub>P1</sub> /I <sub>P2</sub> <sup>5</sup>	I <sub>P3</sub> /I <sub>P2</sub>	El du niveau C 1s (en eV)	Références
Cr <sup>0</sup>	573,9 (1,5)	-	-	-	-	285,0	[Mac04a]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576,5 (3,0)	-	-	-	-	285,0	
Cr(OH) <sub>3</sub>	577,3 (3,1)	-	-	-	-	285,0	
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	de 576,4 à 576,7 (3,5)	-	-	-	-	non précisée	[LeC89] [Slo99]
Cr <sup>0</sup>	574,2 (0,9)	-	-	-	-	285,0	[Bie04]
Cr(OH) <sub>3</sub> , x H <sub>2</sub> O	577,6 (3,1)	-	-	-	-	285,0	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	575,8 (0,9)	576,7 (0,9)	de 577,4 à 578,4 (0,9)	1,09	0,96	285,0	
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	575,5 (1,1)	576,5 (1,1)	de 577,3 à 578,4 (1,1)	1,02	0,78	285,0	
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	576,1 (1,3)	577,2 (1,3)	578,1 (1,3)	1,07	0,53	285,0	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	575,9 (1,2)	576,9 (1,5)	578,2 (2,1)	0,73	0,49	285,0	ces travaux
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	575,9 (1,7)	576,9 (1,9)	578,3 (2,1)	0,66	0,34	285,0	ces travaux

Tableau A.5.2 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 2p<sub>3/2</sub> du chrome, issus de la littérature ou mesurés sur des échantillons de références dans le cadre de cette étude.

<sup>4</sup> La décomposition du niveau 2p<sub>3/2</sub> du chrome trivalent est réalisée dans la littérature à l'aide d'une structure multiple composée de 3 à 5 pics. Seuls les trois pics principaux sont indiqués dans ce tableau, car, pour les raisons indiquées au paragraphe 2.2.1.2., la décomposition réalisée dans ces travaux met en jeu une structure à trois pics. Lorsque la contribution des pics 4 ou 5 atteint 10 % de l'aire totale du multiplet, l'énergie de liaison de ces pics est incluse dans la gamme couverte par le pic 3.

<sup>5</sup> La notation I<sub>P1</sub>/I<sub>P2</sub> réfère au rapport des aires entre le pic le plus intense du multiplet de spin (le pic 2, dans la décomposition réalisée dans ces travaux) et un pic secondaire (pic 1 ou pic 3), pour les différents composés.

Composés	El du pic 1 (LMH) (en eV)	El du pic 2 (LMH) (en eV)	El du pic 3 (LMH) (en eV)	$I_{P2}/I_{P1}$ <sup>6</sup>	El du niveau C 1s (en eV)	Références
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,4 (1,8)	-	-	-	285,0	[Mac04a]
NiO	530,0 (1,6)	-	-	-	285,0	
Ni(OH) <sub>2</sub>	-	de 530,6 à 532,3 (2,6)	-	-	285,0	
Cr(OH) <sub>3</sub>	-	530,9 (2,2)	-	-	285,0	
β-Ni(OH) <sub>2</sub>	-	531,0 (2,2)	-	-	285,0	[Man96a]
α-Ni(OH) <sub>2</sub>	-	531,0 (1,9)	532,4 (2,2)	-	285,0	[Man96b]
Ni(OH) <sub>2</sub> , 0,2 H <sub>2</sub> O	-	530,9 (1,8)	532,2 (2,0)	-	285,0	[Man96c]
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	de 530,0 à 530,2 (1,9)	-	-	-	non précisée	[LeC89], [Slo99]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,3 (1,1)	531,6 (2,8)	-	1,00	285,0	[Bie04]
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	530,2 (1,0)	531,1 (2,2)	-	0,56	285,0	
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	530,3 (1,0)	531,6 (2,3)	-	0,87	285,0	
Cr(OH) <sub>3</sub> , x H <sub>2</sub> O	530,0 (1,5)	531,7 (1,8)	533,2 (3,3)	7,96	285,0	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	529,9 (1,8)	-	-	-	285,0	[McI75]
Ni(OH) <sub>2</sub>	-	531,9 (2,5)	-	-	285,0	ces travaux
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530,2 (1,3)	531,8 (2,5)	-	0,37	285,0	ces travaux
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	530,2 (1,7)	531,9 (2,3)	-	0,38	285,0	ces travaux

Tableau A.5.3 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 1s de l'oxygène, issus de la littérature ou mesurés sur des échantillons de références dans le cadre de cette étude.

<sup>6</sup> La notation  $I_{P2}/I_{P1}$  réfère au rapport des aires entre les pics associés à la présence d'oxygène sous la forme hydroxyde (pic 2) et sous la forme oxyde (pic 1), pour les différents composés.

## 2. Etude des couches d'oxyde formées en milieu de type primaire

Echantillons (durées d'exposition) (en heure)	Composés susceptibles de correspondre	El de PP (en eV)	Largeurs à mi-hauteur de PP (en eV)	El de PS (en eV)	Largeurs à mi-hauteur de PS (en eV)	I <sub>PS</sub> /I <sub>PP</sub>	El du niveau C 1s (en eV)
Cr pur (304)	Ni(OH) <sub>2</sub> , x H <sub>2</sub> O	855,8	≈ 2,2	861,7	≈ 3,0	-	285,0
Alliage 690 (24)	Ni <sup>0</sup>	852,6	1,3	858,5	3,5	0,09	285,0
	Ni(OH) <sub>2</sub> , Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	856,1	2,2	861,7	3,6	0,35	
Alliage 690 (164)	Ni <sup>0</sup>	852,6	1,2	858,5	3,5	0,09	285,0
	Ni(OH) <sub>2</sub> , Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	856,1	2,2	861,6	3,5	0,39	
	Ni <sub>(1-z)</sub> Fe <sub>(2+z)</sub> O <sub>4</sub>	855,0	1,4	861,6	3,5	0,91	
Alliage 690 (858)	Ni(OH) <sub>2</sub> , Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	856,3	2,2	861,7	3,6	0,61	285,0
	Ni <sub>(1-z)</sub> Fe <sub>(2+z)</sub> O <sub>4</sub>	855,0	1,4	861,7	3,6	0,39	

Tableau A.5.4 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 2p<sub>3/2</sub> du nickel utilisés lors de l'étude des échantillons exposés en milieu de type primaire à 325°C.

Echantillons (durées d'exposition)	Composés susceptibles de correspondre	El du pic 1 (LMH) (en eV)	El du pic 2 (LMH) (en eV)	El du pic 3 (LMH) (en eV)	I <sub>P1</sub> /I <sub>P2</sub>	I <sub>P3</sub> /I <sub>P2</sub>	El du niveau C 1s (en eV)
Cr pur (304)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576,1 (1,4)	577,2 (1,8)	578,6 (2,1)	0,62	0,19	285,0
Alliage 690 (24)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	576,0 (1,5)	577,0 (1,8)	578,2 (2,1)	0,76	0,40	285,0
Alliage 690 (164)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	576,0 (1,5)	577,1 (1,8)	578,2 (2,1)	0,66	0,29	285,0
Alliage 690 (858)	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	576,1 (1,5)	577,2 (1,8)	578,3 (2,1)	0,67	0,22	285,0

Tableau A.5.5 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 2p<sub>3/2</sub> du chrome utilisés lors de l'étude des échantillons exposés en milieu de type primaire à 325°C.

Echantillons (durées d'exposition)	Composés susceptibles de correspondre	El du pic 1 (LMH) (en eV)	El du pic 2 (LMH) (en eV)	El du pic 3 (LMH) (en eV)	$I_{P2}/I_{P1}$	El <sub>C-C</sub> (niveau C 1s) (en eV)
Cr pur (304)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni(OH) <sub>2</sub> , x H <sub>2</sub> O Fe(OH) <sub>2</sub> , x H <sub>2</sub> O	530,3 (1,3)	531,6 (2,5)	533,4 (1,3)	2,17	285,0
Alliage 690 (24)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni(OH) <sub>2</sub>	530,2 (1,3)	531,8 (2,5)	-	4,52	285,0
Alliage 690 (164)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni(OH) <sub>2</sub> , Ni <sub>(1-z)</sub> Fe <sub>(2+z)</sub> O <sub>4</sub>	530,3 (1,3)	531,9 (2,5)	-	2,48	285,0
Alliage 690 (858)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>(1-x)</sub> Fe <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni(OH) <sub>2</sub> , x H <sub>2</sub> O Ni <sub>(1-z)</sub> Fe <sub>(2+z)</sub> O <sub>4</sub>	530,3 (1,3)	531,6 (2,5)	533,4 (1,3)	1,16	285,0

Tableau A.5.6 : Paramètres de décomposition du niveau de cœur 1s de l'oxygène utilisés lors de l'étude des échantillons exposés en milieu de type primaire à 325°C.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 455 GP

**Name :** Loïc MARCHETTI-SILLANS

**Title :** Generalized corrosion of nickel base alloys in high temperature aqueous media : a contribution to the comprehension of the mechanisms

**Speciality :** Process engineering

<b>Keywords :</b>	nickel base alloys	oxidation mechanisms
	generalized corrosion	tracers
	PWR primary media	surface defects
	multilayer oxide	oxidation kinetics

**Abstract :**

In France, nickel base alloys, such as alloy 600 and alloy 690, are the materials constituting steam generators (SG) tubes of pressurized water reactors (PWR). The generalized corrosion resulting from the interaction between these alloys and the PWR primary media leads, on the one hand, to the formation of a thin protective oxide scale ( $\approx 10$  nm), and on the other hand, to the release of cations in the primary circuit, which entails an increase of the global radioactivity of this circuit.

The goal of this work is to supply some new comprehension elements about nickel base alloys corrosion phenomena in PWR primary media, taking up with underlining the effects of metallurgical and physico-chemical parameters on the nature and the growth mechanisms of the protective oxide scale.

In this context, the passive film formed during the exposition of alloys 600, 690 and Ni-30Cr, in conditions simulating the PWR primary media, has been analyzed by a set of characterization techniques (SEM, TEM, PEC and MPEC, XPS). The coupling of these methods leads to a fine description, in terms of nature and structure, of the multilayered oxide forming during the exposition of nickel base alloys in primary media. Thus, the protective part of the oxide scale is composed of a continuous layer of iron and nickel mixed chromite, and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nodules dispersed at the alloy / mixed chromite interface.

The study of protective scale growth mechanisms by tracers and markers experiments reveals that the formation of the mixed chromite is the consequence of an anionic mechanism, resulting from short circuits like grain boundaries diffusion. Besides, the impact of alloy surface defects has also been studied, underlining a double effect of this parameter, which influences the short circuits diffusion density in oxide and the formation rate of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nodules.

The sum of these results leads to suggest a description of the nickel base alloys corrosion mechanisms in PWR primary media and to tackle some kinetic aspects which can constitute reflection elements with a view to develop a complete modelization of this corrosion phenomenon.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne**

N° d'ordre : 455 GP

**Nom :** Loïc MARCHETTI-SILLANS

**Titre de la thèse :** Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes

**Spécialité :** Génie des procédés

<b>Mots clés :</b>	alliages à base nickel	mécanismes d'oxydation
	corrosion généralisée	traceurs
	milieu primaire des REP	défauts de surface
	oxyde multicouche	cinétique d'oxydation

**Résumé :**

Les alliages à base nickel, et plus précisément les alliages 600 et 690, sont, en France, les matériaux constitutifs des tubes de générateurs de vapeur (GV) des réacteurs à eau pressurisée (REP). La corrosion généralisée résultant de l'interaction entre ces alliages et le milieu primaire des REP conduit, d'une part, à la formation d'une fine couche passive ( $\approx 10$  nm) de produits de corrosion, mais également à la dissolution de cations dans le circuit primaire, ces derniers constituant la principale source de contamination de ce circuit.

L'objectif de ces travaux est d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des phénomènes de corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire, en s'attachant à décrire l'influence de paramètres métallurgiques ou physico-chimiques, sur la nature et les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde protectrice.

Dans ce contexte, le film passif formé lors de l'exposition des alliages 600, 690 et Ni-30Cr, dans des conditions simulant le milieu primaire des REP, a été analysé par plusieurs techniques de caractérisation (MEB, MET, PEC et MPEC, XPS). Le couplage de ces méthodes a permis d'obtenir une description fine, en termes de nature et de structure, de l'oxyde multicouche se formant à la surface des alliages à base nickel en milieu de type primaire. Ainsi, la part protectrice de cette couche d'oxyde est constituée d'une couche continue de chromite mixte de nickel et de fer et de nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dispersés à l'interface entre le chromite mixte et l'alliage.

L'étude des mécanismes de croissance de la couche protectrice notamment à partir d'expériences mettant en œuvre des marqueurs et des traceurs, a permis de conclure à une croissance de la couche de chromite mixte résultant d'une diffusion anionique, *via* des courts-circuits de diffusion de type joints de grains. De plus, l'impact du taux de défauts en surface de l'alliage a également été étudié, mettant en évidence un effet double de ce paramètre, qui influence à la fois la densité de courts-circuits de diffusion au sein de l'oxyde mais également la vitesse de formation des nodules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

L'ensemble de ces résultats permet de proposer un mécanisme de corrosion des alliages à base nickel en milieu de type primaire et d'aborder quelques aspects cinétiques susceptibles de constituer des éléments de réflexion en vue du développement d'une modélisation complète de ce phénomène de corrosion.